

Binäre, zinkreiche Phasen der Elemente Rhodium, Ruthenium und Osmium

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Céline Allio

aus Pontivy, Frankreich

Marburg an der Lahn 2010

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität-Marburg als Dissertation am 23.04.2010
angenommen.

Erstgutachter	Prof. Dr. B. Harbrecht
Zweitgutachter	Prof. Dr. W. Massa

Tag der mündlichen Prüfung 05.07.2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2004 bis März 2010 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität-Marburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Harbrecht angefertigt.

Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme!

A.L. Lavoisier



Danksagung

Herrn Prof. Dr. Bernd HARBRECHT möchte ich für die Hilfestellungen, Diskussionen und Anregungen sowie das Schaffen der Rahmenbedingungen, die diese Arbeit möglich machten, danken.

Herrn Prof. Dr. Werner MASSA danke ich für die Übernahme des Koreferats und für die Zeit, die er sich immer genommen hat, um alle möglichen und unmöglichen Fragen zu beantworten.

Für zahlreiche Ratschläge, konstruktive Kritik und nicht nur wissenschaftlich sehr wertvolle Diskussionen bin ich insbesondere Wolfgang HORNFECK, Manuel JANETZKY, Andreas AUTHMANN und Robert GRZIMEK sehr dankbar; Wolfgang HORNFECK im Speziellen auch für die Durchsicht des Manuskripts.

Clemens PIETZONKA möchte ich für die Durchführung und präzise Auswertung der magnetischen und EDX-Messungen danken. Steffen ZÖRB, Kristina MILBRAT und Samuel FREISTEIN danke ich für ihre bereitwillige Unterstützung bei der Probenpräparation und der Durchführung der thermische Analyse.

Über die sehr angenehme Zusammenarbeit mit den Vertiefungspraktikanten, welche wesentlich zum Erfolg meiner Forschung beigetragen haben, habe ich mich sehr gefreut.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises sowie den Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie möchte ich danken.

Meinen Eltern Brigitte und Jean-Pierre ALLIO, meinen Geschwistern Christelle und Régis sowie meiner ganzen Familie und allen meinen Freunden danke ich für ihre liebe Unterstützung in jeder Hinsicht.

Last but not least, möchte ich mich bei Ullrich GRIMM für seine liebe Unterstützung, Zuversicht und grenzenlose Geduld zutiefst bedanken.



Inhaltsverzeichnis

Danksagung	vii
I. Einleitung	1
II. Präparation und Charakterisierung	7
1. Probenherstellung	9
1.1. Festkörpersynthese	9
1.2. Synthese mit Flussmittel	10
2. Phasenanalyse und Strukturaufklärung	11
2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	11
2.2. Röntgeneinkristalldiffraktometrie	12
2.3. Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie	15
3. Physikalische Eigenschaften	17
3.1. Differentialrasterkalorimetrie	17
3.2. Messung der magnetischen Eigenschaften	18
3.3. Messung des spezifischen elektrischen Widerstands	19
III. System Rh-Zn	21
1. Einleitung	23
2. Zinkreiches Gebiet	25
2.1. Probenherstellung	25
2.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	27

2.3.	Kristallstruktur von RhZn_9	31
2.4.	Strukturbeschreibung und Phasenbeziehungen	38
2.4.1.	Pentagonal-antiprismatische Säulen	38
2.4.2.	Defektvarianten des AlB_2 -Strukturtyps	40
2.5.	Spezifischer elektrischer Widerstand	42
2.6.	Zusammenfassung	43
3.	Der γ-Messing-Strukturtyp	45
3.1.	Probenherstellung	45
3.2.	Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	47
3.3.	Kristallstruktur von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$	50
3.4.	Phasenbeziehung und Strukturbeschreibung	56
3.5.	Zusammenfassung	62
4.	RhZn_3	63
4.1.	Probenherstellung	63
4.2.	Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	65
4.3.	Kristallstruktur von RhZn_3	68
4.4.	Magnetische Eigenschaften	71
4.5.	Zusammenfassung	73
5.	Zusammenfassung	75
IV.	System Ru-Zn	79
1.	Einleitung	81
2.	$\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$	83
2.1.	Probenherstellung	83
2.2.	Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	85
2.3.	Kristallstruktur und Strukturbeschreibung	89
2.4.	Zusammenfassung	95

3. RuZn₁₀	97
3.1. Probenherstellung	97
3.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	100
3.3. Kristallstruktur und Strukturbeschreibung	103
3.4. Zusammenfassung	124
4. RuZn₃	125
4.1. Probenherstellung	125
4.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	128
4.3. Kristallstruktur und Strukturbeschreibung	132
4.4. Phasenbeziehung	136
4.5. Magnetische Eigenschaften	140
4.6. Spezifischer elektrischer Widerstand	142
4.7. Zusammenfassung	143
5. Zusammenfassung	145
 V. System Os-Zn	 149
1. OsZn₁₀	151
1.1. Probenherstellung	151
1.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität	153
1.3. Kristallstruktur von OsZn ₁₀	156
2. Zusammenfassung	159
 VI. Zusammenfassung	 161
 Literaturverzeichnis	 175
 Anhang	 179

Teil I.

Einleitung

Metalle werden bereits seit mehreren Jahrtausenden als Werkstoffe verwendet. Sieben metallische Elemente waren allen antiken Völkern bekannt: Gold, Silber, Eisen, Quecksilber, Zinn, Kupfer und Blei. Um etwa 2500 v.Chr. wurden in dem Gebiet, welches heute als Naher Osten bezeichnet wird, die ersten Bronzelegierungen hergestellt [1]: Die Menschen bemerkten, dass sich durch die Beimischung schon geringer Mengen anderer Metalle wie Zink (Messing) oder Zinn (Bronze) die Härte und Festigkeit von Kupfer erhöhen ließ, ohne die Metallverarbeitung zu erschweren. Auch Stahl, welcher mit der Industrialisierung zu einem der wichtigsten Werkstoffe der Neuzeit wurde, besteht aus Eisen, dem zahlreiche Stoffe, deren Mengen streng definiert sind, beigemischt sind. Heute ist der Einsatz von Legierungen aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Das Interesse an intermetallischen Verbindungen ist auch im technologischen Bereich gewachsen, wie zum Beispiel bei thermoelektrischen Materialien, [2, 3] Hochtemperaturwerkstoffen [4] oder Legierungen mit Formgedächtnis. [5]

Die systematische Untersuchung dieser Metalle und deren Legierungen begann jedoch erst Ende des 19. Jahrhunderts. [6, 7] Kurz nach der Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse 1912 von VON LAUE wurden die Strukturen der metallischen Elemente wie Kupfer [8] und wenig später auch die der intermetallischen Verbindungen [9] strukturell untersucht.

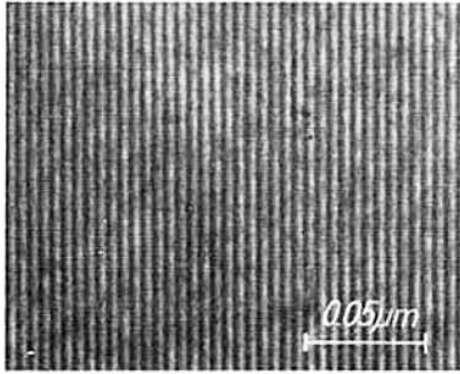
Intermetallische Verbindungen sind Legierungen, welche ausschließlich aus Metallen bestehen. Sie werden in die drei folgenden Gruppen eingeteilt:

- Die LAVES-Phasen sind Legierungen der Zusammensetzung MM'_2 , bei denen der Radius von M größer ist als der von M'. Sie bilden dicht gepackte Strukturen.
- Die ZINTL-Phasen sind Verbindungen mit einer elektropositiven, kationischen Komponente und einer anionischen Komponente mit großer Elektronegativität.
- Die HUME-ROTHERY-Phasen sind Phasen deren Strukturbildung von der Valenzelektronenkonzentration (VEK) beeinflusst ist. Die Valenzelektronenkonzentration ist die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom und ist kleiner als zwei. [10,11]

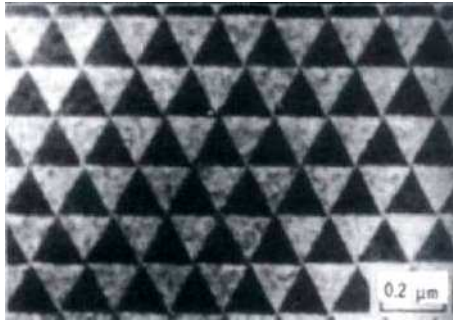
Die HUME-ROTHERY-Phasen werden zwischen d -Elektronen-reichen Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen der Gruppen 12–15 gebildet. Das System Cu-Zn (Messing) gab den Phasen ihren Namen. Die isobaren Zustandsdiagramme sind relativ komplex und zeigen eine große Anzahl intermetallischer Phasen. [12,13] Die Messing-Phasen sind selten stöchiometrisch sondern über größere Zusammensetzungsbereiche stabil. Diese Phasen, deren Strukturbildung keinen einfachen Regeln folgt, werden Komplexe Intermetallische Phasen genannt, auf Englisch *Complex Metal Alloys*, auch CMA. Gründe für die Komplexität sind mögliche Besetzungs- oder Lagefehlordnungen, welche sich lokal oder global (kommensurabel und inkommensurabel Modulation) ausbreiten können. Auf Grund ihrer leichten synthetischen Zugänglichkeit wurden verschiedene zinkreiche Systeme untersucht, um aufzuklären, welchen Einfluss die Valenzelektronenkonzentration auf die Kristallstruktur der Phasen hat.

Die meisten Phasen sind durch Einschmelzen der Legierung mit geeigneter Zusammensetzung, gefolgt von einer thermischen Nachbehandlung herzustellen. Um Verbindungen zu synthetisieren, welche sich unterhalb des Schmelzpunkts ihrer entsprechenden Legierung zersetzen, wurden diverse festkörperchemische Methoden entwickelt. Reaktionen in Metallschmelzen, welche als reaktive Schmelze an der Phasenbildung beteiligt sein können, [14,15] oder über chemischen Transport mit Halogenen bzw. Metallhalogeniden als Transportmittel [16,17] sind hier nur zwei Beispiele.

MORTON deckte bei systematischen Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie zinkreicher Phasen im γ -Bereich ($0,74 < x_{\text{Zn}} < 0,81$) in den binären Systemen Cu-Zn [18], Ni-Zn [19] und Pd-Zn [20] zahlreiche komplexe Phasen auf, deren Symmetrie derer vom γ -Messing-Strukturtyp ähnelt, jedoch niedriger ist. Diese Untersuchungen zeigten zwei Arten von Inversions-Antiphasendomänen-Strukturen (Engl: *inversion anti-phase domains* - IAPD), welche eine lange Periodizität großer Domänen aufweisen: Abb. 1(a) zeigt eine Linienstruktur von Cu_2Zn_8 , wobei eine Linie einer Breite von 2,5 nm entspricht. Abb. 1(b) zeigt die Struktur der γ -Messing-Struktur aus 0,2 μm -großen Dreiecken. MORTON postulierte eine Korrelation zwischen der Länge der längsten kristallographischen Achse und der Valenzelektronkonzentration (Abb. 2). Ähnliche Strukturen wurden auch in den Systemen Al-Cu [21,22] und Al-Cr [23] beobachtet.



(a) Linienstruktur von IAPD.



(b) Dreiecks-Struktur von IAPD.

Abb. 1: Transmissionselektronenmikroskopie Aufnahmen zweier Arten von IAPD im Ni-Zn-System, aufgenommen von MORTON. [19, 20]

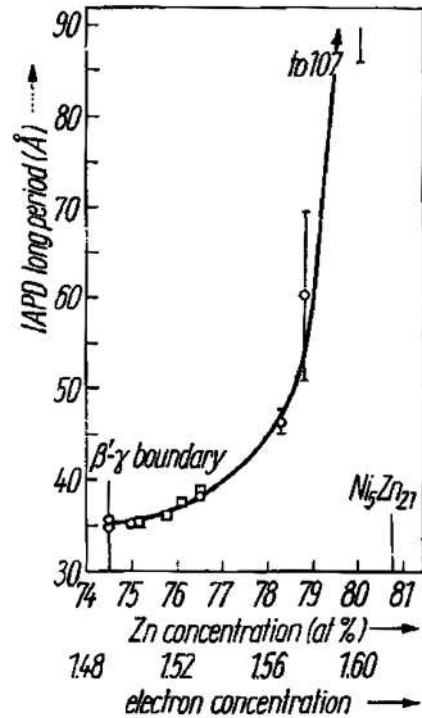


Abb. 2: Änderung der Länge der Elementarzelle der IAPD im System Ni-Zn in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration und des Zink-Stoffmengenanteils. [19]

Um die Kristallstruktur dieser komplexen Phasen aufzuklären, wurden 4d- oder 5d-Übergangsmetalle anstelle des Nickels verwendet, da der Röntgenstreukontrast zwischen den Elementen größer ist. Die binären Systeme der folgenden Edelmetalle mit Zink wurden untersucht: Palladium [24], Platin [25–29], Rhodium [30], Iridium [31–33] und Ruthenium [34].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Untersuchung der Phasenbeziehungen und der Kristallstrukturen im zinkreichen Zustandsgebiet der Systeme Rh-Zn, Ru-Zn und Os-Zn.

Teil II.

Präparation und Charakterisierung

1 Probenherstellung

1.1. Festkörpersynthese

Die verwendeten Metalle (siehe Tab. 1.1) wurden in der Größenordnung von 200–500 mg in den entsprechenden Stoffmengenverhältnissen eingewogen. Der pulverförmige Anteil wurde mittels einer Hydraulikpresse zur Tablette kaltgepresst. Die Edukte wurden im Stickstoffstrom in eine Quarzglasampulle (Länge 3 cm, Außendurchmesser 8–10 mm) eingefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert (0,1–0,3 Pa) und mittels eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners zugeschmolzen. (siehe Abb. 1.2) Die Umsetzung erfolgte in elektrisch beheizten, programmgesteuerten Widerstandsöfen nach dem jeweils angegebenen Temperaturprogramm. Um einen Zinkverlust durch Rekondensation zu vermeiden, wurde die Ampulle im Ofen so platziert, dass die Edukte an der kältesten Stelle der Ampulle lagen. Die Proben wurden zum Schluss entweder kontrolliert abgekühlt oder in einem Wasserbad abgeschreckt.

Abb. 1.1.: Verwendete Elemente.

Element	Form ⁽¹⁾	Reinheit / % ⁽²⁾	Quelle
Eisen	P	99,99	Strem Chemicals
Osmium	P	99,9	ABCR
	P	99,9	Merck
Rhodium	P	99,9	Chempur
	P	99,9	Merck
Ruthenium	P	99,9	Chempur
	P	99,9	Degussa
Zink	G	99,999	Alpha Aesar
	G	99,999	Chempur

⁽¹⁾: P: Pulver, G: Granalien (1–5 mm)

⁽²⁾: Die Reinheit ist nur auf das Metall bezogen



Abb. 1.2.: Ampulle gefüllt mit Edukten.

1.2. Synthese mit Flussmittel

Um grobkristalline Präparate von Phasen zu erhalten, die nicht direkt aus der Schmelze der Elemente zugänglich sind, wurde die Schmelzflusssynthese angewandt. Als Flussmittel wurden reine Metalle [14, 15] benutzt.

Die jeweils zinkreichsten Phasen der Systeme Rh-Zn, Ru-Zn und Os-Zn wurden in Gegenwart eines Überschusses an Zink hergestellt. Um eine Phase der Zusammensetzung M_xZn_{1-x} zu bekommen (x ist der Stoffmengenanteil des Edelmetalls), wurden die Elemente im Stoffmengenverhältnis von $y : 1 - y$ (wobei $y \approx x - 0,02$) eingewogen.

Beispiel: Um Einkristalle von der gewünschte Phase $RhZn_{13}$ ($x = 0,0714$) zu bekommen, wurden Rhodium und Zink im Stoffmengenverhältnis 0,05 : 0,95 eingewogen.

Die Synthese läuft knapp über der Schmelztemperatur von Zink ab. Das überschüssige Zink kondensiert in den meisten Fällen getrennt von der erwünschten Phase. In wenigen Fällen war eine mechanische Trennung notwendig.

Im Folgenden werden die Präparate nach den Personen benannt, welche sie synthetisiert haben:

as**	Anastasia Salisowski
au**	Alexander Ungefug
bm**	Boris Meisterjahn
ca**	Céline Allio
de**	Detlef Eppers
dx**	Dewang Xie
eg**	Edwige Grall
elg**	Elisabeth Giebel
kb**	Katrin Bubel
md**	Merlin Demele
mk**	Kristina Milbrat
mw**	Mareike Wacker
ns**	Nora Schirmel
sf**	Samuel Freistein
sjy**	Jinyuan Sun

2 Phasenanalyse und Strukturaufklärung

2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, um die Reinheit der Proben zu überprüfen, die angrenzenden Phasen zu ermitteln und neue Phasen zu identifizieren. Die Diffraktogramme wurden mit der Hilfe eines X’Pert MPD Diffraktometers der Firma Philips in der Bragg-Brentano Geometrie mit Kupfer-K α -Strahlung ($\lambda = 154,187$ pm) mit einem sekundären Monochromator (Graphit) aufgenommen. Das zerriebene Pulver wurde auf einem orientierten Silizium-Einkristall Scheibenträger gleichmäßig verteilt. Die Messungen wurden im Bereich $10^\circ < 2\theta < 80 - 155^\circ$ mit einer Messrate von $1,0 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ und bei 298 K durchgeführt.

Die Berechnung von theoretischen Diffraktogrammen und die Datensammlung und -verarbeitung wurden mit dem X’Pert Software-Paket [35] der Firma Philips Analytical durchgeführt. Die theoretische Berechnung einer oder mehrerer Strukturen wurde an den gemessenen Diffraktogrammen nach der Rietveld-Methode mit den Programmen X’Pert Plus [35] oder FullProf [36] angepasst. Die Hintergrundparameter und die Nullpunktverschiebung wurden bei jeder Probe berechnet. Für jedes Strukturmodell wurden der Skalierungsfaktor, die Gitterparameter, die Halbwertsbreitparameter, die Reflexform und -asymmetrie verfeinert. Bei einem ausreichend guten Verhältnis von Reflex- zu Parameteranzahl wurden zusätzlich die Positions- und isotropen Auslenkungsparameter der kristallographisch unabhängigen Lagen verfeinert. Für die Rietveld-Anpassung benötigte Strukturparameter wurden entweder den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen oder den folgenden Quellen entnommen: RhZn₁₃, Rh₂Zn₁₁ und RhZn [30], RuZn₆ [34], FeZn₁₃ [17], FeZn₁₀ [16].

Die Qualität der Parameterverfeinerung wurde einerseits graphisch anhand einer Differenzkurve und andererseits anhand von Gütewerten oder R-Werten beurteilt.

Da der Bragg-R-Wert (R_B) und der ungewichtete R-wert (R_P) auf den verwendeten Strukturmodellen basieren, können sie als Zeichen für deren kristallographische Richtigkeit gelten. Der gewichteten R_{wP} -Wert enthält den Gewichtungsfaktor w_i und ist demnach ein Maß für die Güte des gesamten Fits.

Die genannten R-Werte sind wie folgt definiert:

$$R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}} \quad (2.1)$$

$$R_P = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum y_{io}} \quad (2.2)$$

$$R_{wP} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}} \quad (2.3)$$

Hierbei sind: I_{ko} die gemessene und I_{kc} die berechnete Intensität des Reflexes k, y_{io} die gemessene und y_{ic} die berechnete Intensität, w_i der Gewichtungsfaktor an einem Punkt i des Diffraktogramms. [35]

2.2. Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Die aus Röntgenbeugung an Einkristallen erhaltenen Daten wurden verwendet, um unbekannte Strukturen zu lösen, sowie um Strukturen zu bestätigen, welche mittels Rietveld-Verfeinerung berechnet wurden. Die Beugungsintensitäten wurden mit einem Einkreisdiffraktometer mit Flächendetektor (IPDS oder IPDS-II) der Firma Stoe mit Molybdän- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur erfasst. Geeignete Kristalle wurden nach ihrer Größe ($1 \cdot 10^{-5} - 10 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$) ausgewählt und mit hochviskosem Schliiffett an der Spitze einer Quarzglaskapillare (Durchmesser 0,1 mm) angeklebt. Die Kapillaren wurden mit Wachs in einer Messinghülse befestigt und die Hülse auf einem Goniometerkopf befestigt.

Nachdem der Kristall im Röntgenstrahl zentriert worden war, wurde eine Testmessung gestartet. Nach wenigen Aufnahmen wurde die Qualität des Einkristalls geprüft. Um eine perfekte Auflösung der Reflexe zu bekommen, wurde der Kristall-Detektor-Abstand (d_{K-D} in mm) mit Bedacht ausgewählt, und zwar wie folgt:

$$d_{K-D} \approx 2 \times \max(a, b, c) + 10 \quad (2.4)$$

Hierbei ist $\max(a, b, c)$ der größte Gitterparameter in Å.

Aufgrund des Datensatzes der Testmessung und des Kristall-Detektor-Abstands (welcher den 2θ -Bereich fixiert) wurden die Messparameter Belichtungszeit, Winkel ϕ , ω -Winkelbereich und -Inkrement mit dem Programm Optimize [37] ermittelt. Die Datensammlung und -reduktion wurden mit den Programmen des Stoe Software-Package [38] für IPDS und X-Area (Stoe & Co) [37] für IPDS-II durchgeführt.

Vertrauenswürdiger Gitterparameter wurden, im Fall von kleinen hochsymmetrischen Zellen, mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (MoK α , Graphitmonochromator) der Firma Enraf Nonius ermittelt, in dem die berechneten Positionen von 25 ausgewählten Bragg-Reflexen iterativ gegen die gemessenen Positionen verfeinert wurden.

Eine numerische Absorptionskorrektur, basierend auf der Größe und Form des Kristalls, wurde mit dem Programm X-Red [39] durchgeführt. Mittels einer CCD-Kamera und dem Programm FACEIT [37] wurde die Grundform des Kristalls gemessen und mit dem Programm X-Shape [40] optimiert. Das Programm XPREP [41] nutzt die Ergebnisse der Datenreduktion, sowie die Bragg-Reflexe, deren Intensitäten und systematische Extinktion, um Vorschläge von Zellen mit höheren Symmetrien und möglichen Raumgruppen zu geben. XPREP wurde auch verwendet um die Eingabedatei für eine zukünftige Verfeinerung zu schreiben. Die Strukturlösung und -verfeinerung basiert auf direkten Methoden und wurde mittels der Programme SHELX97-S und -L [41] durchgeführt.

Die Qualität der erhaltenen Anpassung wurde mittels der Gütewerte $R(F)$, $wR(F^2)$ und S beurteilt.

Der ungewichtete $R(F)$ -Wert gibt die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an. Er wird angegeben auch wenn die Verfeinerung nicht mit F_o -Daten vorgenommen wurde. Der Gewichtungsfaktor w ist im gewichteten $wR(F^2)$ -Wert enthalten. Er wird angegeben für eine Verfeinerung mit F_o^2 -Daten. Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist der Gütefaktor S (*Goodness of fit*), welcher bei richtiger Struktur und korrektem Gewichtungsfaktor einen Wert um *eins* annimmt.

$$R(F) = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (2.5)$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad (2.6)$$

$$S = \frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n} \quad (2.7)$$

Hierbei sind F_o der gemessene und F_c der berechnete Strukturfaktor, w der Gewichtungsfaktor, m die Anzahl der Reflexe und n die Anzahl der Parameter. [41,42]

2.3. Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM, CamScan-4DV, Cambridge Instruments, Wolfram-Glühkathode, 5–35 kV), ausgestattet mit einem energiedispersiven Röntgenspektroskopie-System mit Pioneer-Detektor und Ultradünnfenster (EDX, engl: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, Si(Li)-Detektor, Thermo Noran Instruments), wurde benutzt, um eine bildhafte Darstellung der untersuchten Objekte zu erhalten und um die Elementzusammensetzung einer Probe annähernd zu ermitteln. Die Proben, in Pulver- oder Kristallform, wurden auf ein Graphitplättchen aufgebracht, welches auf einem Aluminiumträger aufgeklebt wurde. Dieser wurde in der Probenkammer des REMs montiert und die Proben im Vakuum bei einer Spannung von 20 kV vermessen. Die Auswertung wurde mit dem Programm Voyager [43] von Thermo Noran durchgeführt. Für Messungen der erforderlichen Genauigkeit wären die Verwendung von Standards, sowie eine definierte Probengeometrie notwendig gewesen. Deshalb erwies sich diese Methode zur Ermittlung genauer Probenzusammensetzungen als unzureichend.

3 Physikalische Eigenschaften

3.1. Differentialrasterkalorimetrie

Die Differentialrasterkalorimetrie (DSC, engl: Differential Scanning Calorimetry) wurde verwendet um thermodynamische Vorgänge (Phasenumwandlung, Zersetzung, Schmelzen usw.) einer Phase zu untersuchen, welche bei einer bestimmten Temperatur und unter Wärme- und Entropieänderung stattfinden. Hierzu wurde ein Kalorimeter DSC setsys 16/18 der Firma Setaram mit einem Pt/PtRh(10 %) Thermoelement benutzt. Die tablettierte Pulverprobe bzw. grobkristalline Probe mit einer Masse von 20 bis 50 mg wurde unter Stickstoffgegenstrom in eine Quarzglasampulle (Länge 1 cm, Außendurchmesser 5 mm) eingefügt. Die Ampulle wurde evakuiert und mittels eines Erdgas-Sauerstoff-Brenners zugeschmolzen. Dabei muss beachtet werden, dass die Probe nicht warm wird, was andernfalls einen thermodynamischen Vorgang auslösen könnte. Aus diesem Grund wird das Ende der Ampulle, wo sich die Probe befindet, während des Zuschmelzens in ein Wasser/Sandbad eingetaucht. Die Thermogramme wurden im Bereich 670–1500 K mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 5 bzw. 10 K·min⁻¹ unter Argonatmosphäre erstellt. Die Temperaturen der Probe und der Referenz wurden gemessen und verglichen. Die Substanz, welche als Referenz dient, sollte in dem untersuchten Bereich keine Phasenumwandlung haben. Auf Grund dessen wurde eine leere, evakuierte Ampulle mit äquivalenter Masse benutzt. Beide Ampullen wurden einem ausgewählten Temperaturprogramm unterzogen. Bei Auftreten eines thermodynamischen Vorgangs verändert sich die Temperatur der Probe schlagartig und deutlich messbar. Der Temperaturunterschied zwischen Probe und Referenz wird gegen die Temperatur der Referenz aufgetragen. Ein negatives Signal wird als endothermer Vorgang und ein positives Signal als exothermer bewertet. Die Datensammlung wurde mit dem Programm Aquisition Module [44] und die Auswertung mit dem Data Processing Module [45] der Firma Setaram durchgeführt.

3.2. Messung der magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften phasenreiner Proben wurden mittels eines Quanteninterferometers (SQUID, engl: Superconducting Quantum Interference Device, MPMS, Quantum Design) untersucht. Die temperaturabhängigen Messungen des magnetischen Dipolmoments wurden mit ca. 200 mg Substanz im Temperaturbereich von 5 bis 350 K bei einem konstanten Magnetfeld, die magnetfeldabhängigen Messungen bis zu einem äußeren Magnetfeld von 5,5 T bei einer konstanten Temperatur gemessen. Eine Korrektur des diamagnetischen Beitrags des Probeträgers (KLF, Teflon®, Gelatine) wurde durchgeführt.

Die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} und die molare Magnetisierung \mathbb{M}_{mol} berechnen sich wie folgt:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{\mathbb{M} \cdot M}{H \cdot \rho} = \frac{\mathbf{m} \cdot M}{H \cdot m} \quad (3.1)$$

$$\mathbb{M}_{\text{mol}} = \frac{\mathbb{M} \cdot M}{\rho} = \frac{\mathbf{m} \cdot M}{m} \quad (3.2)$$

Hierbei sind χ_{mol} die molare magnetische Suszeptibilität in $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, \mathbb{M}_{mol} die molare Magnetisierung in $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ und \mathbb{M} die Volumenmagnetisierung in $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$, M die molare Masse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, H die Magnetfeldstärke in $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$, ρ die Dichte der Probe in $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, \mathbf{m} das magnetische Dipolmoment in $\text{A} \cdot \text{m}^2$ und m die Masse in g. [46]

3.3. Messung des spezifischen elektrischen Widerstands

Temperaturabhängige Widerstandsmessungen wurden an zu Quadern gepressten Pulverproben nach der Vierpunktgleichstrommethode [47] durchgeführt. Die Höhe und Breite der Tablette wurden mittels einer Schieblehre gemessen. Die Probe, an die vier Silberdrähte (Alfa, 50 μm , 99.9985 %) mittels Silberleitlack angebracht wurden, wurde auf einer Glimmerplatte, die auf einer Kupferplatte aufgebracht war, mit Wärmeleitpaste befestigt. Die Probe wurde in einem evakuierbaren Heliumkryostaten (CTI-Cryogenics, Darmstadt) platziert. Die Temperaturregulation erfolgte durch Gegenheizen mit einer elektrischen Widerstandsheizung. Die Messung der Spannung erfolgte zwischen den zwei inneren Punkten bei konstantem Strom (Konstantstromquelle R6144, Advantest, Tokyo) im Temperaturbereich von 15 bis 310 K mit einem Spannungsmessgerät der Firma Hewlett Packard (34420A, Loveland).

Der spezifische elektrische Widerstand ρ berechnet sich wie folgt:

$$\rho = \frac{U \cdot h \cdot b}{I \cdot d} \quad (3.3)$$

Hierbei sind ρ der spezifische elektrische Widerstand in $\Omega \cdot \text{cm}$, U die gemessene Spannung in V, h die Probenhöhe in cm, b die Probenbreite in cm, I der Strom in A und d der Abstand zwischen den inneren Kontakte in cm.

Teil III.

System Rh-Zn

1 Einleitung

Die erste Phase des Rh-Zn-Systems wurde schon 1930 bei der ersten systematischen Analyse von intermetallischen Phasen, insbesondere den Strukturen γ -Messing-Phasen von WESTGREN ET AL. aufgefunden. [48] Der Phase wurde die Zusammensetzung $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ zugeordnet. Die Autoren nahmen an, dass diese Phase im γ -Messing-Kristallstrukturtyp [49, 50] kristallisiert. PAULING gab 1989 an, dass die Phase folgenden kubischen Gitterparameter besitze: $a = 908,9 \text{ pm}$. [51] Es gelang nicht, die Atome den verschiedenen kristallographischen Lagen zuzuordnen.

JEITSCHKO ET AL. fanden 2001 bei ihrer Studie des Rh-Zn-Phasendiagramms drei zusätzliche Phasen: RhZn_{13} , $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ und die äquiatomare Phase RhZn . [30] Die Kristallstrukturen von RhZn und RhZn_{13} wurden mittels Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt. Die Struktur von RhZn ist isotyp zu der CsCl-Struktur [52]: $Pm\bar{3}m$, $a = 300,9(1) \text{ pm}$. RhZn_{13} kristallisiert im CoZn_{13} -Strukturtyp [53]: $C2/m$, mit den Gitterparametern $a = 1090,8(2) \text{ pm}$, $b = 753,7(2) \text{ pm}$, $c = 512,7(1) \text{ pm}$ und $\beta = 101,02(2)^\circ$. Die Struktur von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ ist isotyp zu Cu_5Zn_8 (γ -Messing [49, 50]): $I\bar{4}3m$, $a = 909,1 \text{ pm}$. Die Strukturdaten stammen aus den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung einer Pulverprobe mit den Atomlagen der Phase $\text{Ir}_2\text{Zn}_{11}$ [54] als Startparameter.

Es gelang im Rahmen dieser Dissertation neun Phasen (RhZn_{13} , $\text{Rh}_{16}\text{Zn}_{141}$, $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$, „ $\text{Rh}_{20}\text{Zn}_{92}$ “, $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$, RhZn_3 , „ RhZn_2 “ und RhZn) herzustellen. Von den sechs zuvor unbekannten Kristallstrukturen konnten die von $\text{Rh}_{16}\text{Zn}_{141}$, $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$, $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ und RhZn_3 aufgeklärt werden.

Im ersten Kapitel wird über $\text{Rh}_{16}\text{Zn}_{141}$ und ihre Phasenbeziehungen zu RhZn_{13} und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ berichtet. $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$, „ $\text{Rh}_{20}\text{Zn}_{92}$ “ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ werden gemeinsam im zweiten Kapitel untersucht. Schließlich werden im dritten Kapitel die Phasen RhZn , RhZn_3 und ihre mögliche Beziehung zu „ RhZn_2 “ dargestellt.

Der in der Literatur beschriebene Kenntnisstand ist in Abbildung 1.1 zusammengefasst.

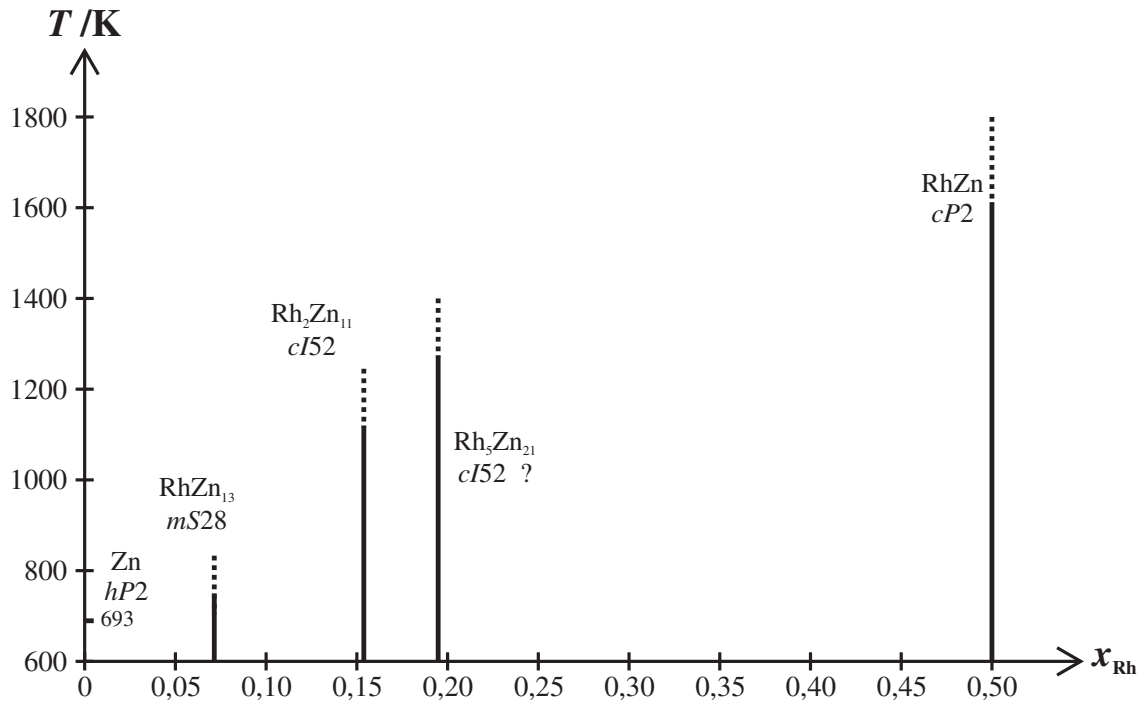


Abb. 1.1.: Phasendiagramm des Rh-Zn-Systems aus den bisher bekannten Daten.

Bei den folgenden Farbabbildungen der besprochenen Strukturen ist zu beachten, dass die Rhodium-Atome violett und die Zink-Atome weiß dargestellt sind. Die Farbe der gemischtbesetzten Atome verläuft, von violett nach weiß, je nach Zusammensetzung von 0 bis 100 % Zn.

2 Zinkreiches Gebiet

Als zinkreiches Gebiet ist der Bereich mit $x_{\text{Rh}} \leq 0,155$ gemeint. In diesen Teil des Phasendiagramms gehören drei Phasen, zwei davon sind bereits bekannt und publiziert: [30] RhZn_{13} (*mS28*, $x_{\text{Rh}} = 0,0714$) und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ (*cI52*, $x_{\text{Rh}} = 0,1538$). Details über die Kristallstruktur dieser zwei Phasen befinden sich in Anhang A.1 und A.3. Die dritte Phase dieses Gebiets befindet sich von ihrer Zusammensetzung her zwischen den zwei bereits erwähnten Phasen mit $x_{\text{Rh}} \approx 0,105(4)$, und bekommt den Namen „ RhZn_9 “. Sie kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2* mit 314 Atomen in der Elementarzelle. Thermoanalytischen Untersuchungen nach zersetzt sich die Phase RhZn_{13} bei ca. 830 K zu $\text{RhZn}_9 + \text{Zn}_{1-i}\text{Rh}_i$. Das Thermogramm zeigt eine zweite Phasenumwandlung bei 995 K (Zersetzung von RhZn_9 zu $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}_{1-j}\text{Rh}_j$) bevor es zur Schmelze kommt. Aus diesen Gründen wurde der Bereich $0 \leq x_{\text{Rh}} \leq 0,155$ ausgewählt.

Über die Kristallstruktur von RhZn_9 und ihre Phasenbeziehungen zu RhZn_{13} und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ wird in diesem Kapitel ausführlich berichtet. Die Homogenitätsgebiete der drei Phasen wurden bearbeitet, ebenso die Strukturbeschreibung von RhZn_{13} und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$.

2.1. Probenherstellung

Die Synthese der Phasen RhZn_9 und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ entspricht der allgemeinen Arbeitsvorschrift (siehe Abs. II.1: Probenherstellung). Um die Phase RhZn_{13} herzustellen, wurden zwei Methoden benutzt: die Festkörpersynthese (Abs. II.1.1.) oder die Synthese mit Zink als Flussmittel (Abs. II.1.2.).

Es gelang, die Phasen aus den Elementen herzustellen, wobei die genaue Einwaage sowie die Wärmebehandlung entscheidend ist. Um die Phasen rein zu erhalten, sollte die Einwaage dem Formelverhältnis entsprechen.

- RhZn_{13} ist nur unter 833 K herzustellen. Bei der Flussmittel-Methode blieb das überschüssige Zink meist von der Probe getrennt.

- Die Phase RhZn_9 ist schon ab 720 K herstellbar und bis 995 K stabil. Um Einkristalle der Phase zu bekommen, sollte die Legierung bei Temperaturen über 1300 K kurz aufgeschmolzen und unterhalb 995 K thermisch nachbehandelt werden.
- $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ ist ebenfalls bei niedriger Temperatur und bis 1237 K herstellbar.

Zur Übersicht ist die Synthese aller Proben des Gebiets in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.1.: Probenherstellung von RhZn_{13} , RhZn_9 und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$.

Präparat	$x_{\text{Rh}} / \%$	$m_{\text{Rh}} / \text{mg}$	$m_{\text{Zn}} / \text{mg}$	Temperaturprofil		Phase(n)
ca100	4,8	37,70	479,70	1123 K	(7 d)	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}$
ca101	7,1	32,44	267,97	1123 K	(7 d)	$\text{RhZn}_9 + \text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
ca102	15,0	65,14	234,64	1323 K	(12 h)	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
ca104	4,8	21,92	278,64	1123 K	(5 d) 873 K (1 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{ZnO}$
ca104b				1123 K	(35 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
ca105	4,9	22,77	278,87	773 K	(5 d)	RhZn_{13}
ca106	6,2	28,26	270,84	773 K	(5 d)	RhZn_{13}
ca110	10,0	44,67	255,48	1273 K	(5 d) 873 K (35 d)	$\text{RhZn}_9 + \text{Zn}$
ca111	12,3	54,10	246,30	1273 K	(5 d) 873 K (35 d)	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}$
ca112	15,4	66,90	233,15	1273 K	(5 d) 873 K (35 d)	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
ca113	7,6	57,78	447,70	873 K	(1 h) 723 K (40 d) *	RhZn_{13}
ca114	8,3	62,82	438,68	1123 K	(3 d) 723 K (5 d) *	RhZn_{13}
ca115	9,1	67,89	431,63	1123 K	(3 d) 723 K (5 d) *	RhZn_{13}
ca116	10,0	74,37	425,32	1123 K	(3 d) 723 K (5 d) *	RhZn_9
ca116b				1023 K	(5 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}$
ca126	15,4	66,41	232,21	1473 K	(2 h) 1123 K (5 h) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
sfrh01	7,1	54,02	446,25	1373 K	(1 d) 723 K (90 d) *	RhZn_{13}
sfrh02	10,0	165,29	946,04	1223 K	(1 d) 923 K (90 d) *	RhZn_9
sfrh03	15,4	114,85	401,22	1373 K	(1 d) 1073 K (90 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
mw09	15,0	66,33	238,64	1273 K	(1 h) 1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_9$
dx03	10,0	74,37	425,31	723 K	(7 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{RhZn}_{13}$
dx04	9,1	27,20	173,00	823 K	(23 d) *	RhZn_9
dx05	7,1	21,65	178,8	823 K	(23 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{Zn}$
dx06	9,1	27,17	172,60	823 K	(23 d) *	RhZn_9
dx07	7,1	22,15	183,0	823 K	(23 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{Zn}$
dx09	7,1	18,98	158,97	773 K	(6 d) *	$\text{RhZn}_{13} + \text{Zn}$
dx10	7,1	21,65	181,26	793 K	(6 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{RhZn}_{13} + \text{Zn}$
dx11	9,2	23,89	149,71	923 K	(2 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{Zn}$
camk01	5,0	23,95	288,08	723 K	(7 d) *	$\text{RhZn}_{13} + \text{Zn}$
camk02	9,1	39,50	251,65	723 K	(7 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{RhZn}_{13}$
camk03	7,1	33,04	273,46	723 K	(7 d) *	$\text{RhZn}_{13} + \text{Zn}$
camk04	9,6	42,06	251,33	723 K	(20 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{RhZn}_{13}$
camk05	10,5	46,25	249,95	723 K	(20 d) *	RhZn_9
camk06	11,5	49,90	244,83	723 K	(20 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
camk07	15,4	65,80	230,17	723 K	(20 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
camk08	14,0	60,37	236,38	723 K	(20 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_9$
camk18	8,0	59,39	434,01	923 K	(10 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{Zn}$
camk19	11,0	80,70	415,06	923 K	(10 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
camk25	7,2	114,06	941,64	723 K	(14 d) *	RhZn_{13}
camk26	10,0	149,16	853,47	723 K	(14 d) *	$\text{RhZn}_9 + \text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$
camk27	15,4	227,84	796,05	723 K	(14 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$

* Diese Proben wurden anschließend abgeschreckt.

2.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

Die Phase RhZn_{13} zersetzt sich bei 833 K zu $\text{RhZn}_9 + \text{Zn}_{1-i}\text{Rh}_i$. Sie koexistiert im zinkreicheren Bereich mit reinem Zink und im rhodiumreicheren Bereich mit RhZn_9 . Pulverdiffraktometrischen Untersuchungen nach zeigt RhZn_{13} keine merkliche Phasenbreite.

RhZn_9 zersetzt sich bei 990 K zu $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}_{1-j}\text{Rh}_j$. Sie koexistiert mit RhZn_{13} (oder mit Zink bei Temperaturen über 850 K) und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mehrerer Pulverproben, aufgelistet in Tabelle 2.2, weisen darauf hin, dass die Gitterparameter von RhZn_9 keine einheitliche Variation zeigen. Dennoch bleibt das Volumen pro Atom ähnlich. Nach Berechnung mit dem Hebelgesetzes für Phasendiagramme (Abb. 2.1) lässt sich die Phasenbreite zwischen 10,2 und 10,9 % Rhodium-Stoffmengenanteil eingrenzen. Es muss berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen in Bezug auf den Massenanteil der Phasen ungenau sind. Aus diesen Gründen gibt es keinen Anlass anzunehmen, dass die Phase ein Homogenitätsgebiet besitzt. Es gelang die Probe phasenrein zu bekommen, wie Abbildung 2.2 beweist. Abbildung 2.3 zeigt Pulverdiffraktogramme von RhZn_9 mit den Nachbarphasen RhZn_{13} und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$.

$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ schmilzt kongruent bei 1237 K. Die Nachbarphasen sind RhZn_9 und RhZn_3 . Es wird vorerst angenommen, dass es sich hier um eine Strichphase handelt. Über detailliertere Untersuchungen wird in Kapitel III.2 berichtet.

Abbildung 2.4 fasst das thermische Verhalten der drei Phasen zusammen. Die beobachteten Vorgänge sind reversibel. Das Thermogramm von RhZn_{13} zeigt, dass die Phase sich bei ca. 830 K zu $\text{RhZn}_9 + \text{Zn}_{1-i}\text{Rh}_i$ zersetzt. Eine zweite Phasenumwandlung bei 995 K (Zersetzung von RhZn_9 zu $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}_{1-j}\text{Rh}_j$) wird beobachtet bevor es zur Schmelze kommt. Das Thermogramm von RhZn_9 zeigt nur ihre Zersetzung bei 990 K zu $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{Zn}_{1-j}\text{Rh}_j$ und das Schmelzen von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$. Reines $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ schmilzt bei 1237 K. Der thermische Vorgang bei 693 K, welcher im RhZn_9 -Thermogramm zu sehen ist, ist die Erstarrung von reinem Zink.

Tab. 2.2.: Gitterparameter von RhZn_9 und koexistierenden Phasen.

$x_{\text{Rh}} \text{ / \%}$ Probe	9,1 camk02	10,0 ca110	9,1 dx06	10,0 ca116	10,5 camk05	11,5 camk06	
Zn	$a \text{ / pm}$	-	266,66(7)	-	-	-	
	$c \text{ / pm}$	-	495,1(2)	-	-	-	
	$R_{\text{B}} \text{ / \%}$	-	10,480	-	-	-	
	$w \text{ / \%}$	-	2,4(1)	-	-	-	
RhZn ₁₃	$a \text{ / pm}$	1094,3(3)	-	-	-	-	
	$b \text{ / pm}$	756,0(2)	-	-	-	-	
	$c \text{ / pm}$	511,9(1)	-	-	-	-	
	$\beta \text{ / }^\circ$	100,85(2)	-	-	-	-	
	$R_{\text{B}} \text{ / \%}$	14,130	-	-	-	-	
	$w \text{ / \%}$	36,7(2)	-	-	-	-	
RhZn ₉	$a \text{ / pm}$	2570,0(7)	2568,7(3)	2567,2(6)	2569,3(2)	2569,7(6)	2571,4(5)
	$b \text{ / pm}$	911,6(3)	913,2(1)	913,2(2)	912,90(8)	913,2(2)	912,6(2)
	$c \text{ / pm}$	1972,7(5)	1974,0(2)	1973,3(5)	1973,6(2)	1972,4(5)	1970,3(4)
	$\beta \text{ / }^\circ$	93,98(3)	94,403(6)	94,439(9)	94,391(5)	94,35(1)	94,32(1)
	$V_{\text{EZ}} \text{ / } 10^6 \text{ pm}^3$	4610,518	4616,750	4612,246	4615,460	4615,143	4610,443
	$V_{\text{at}} \text{ / } 10^6 \text{ pm}^3$	14,68	14,70	14,69	14,70	14,70	14,68
	$R_{\text{B}} \text{ / \%}$	14,480	10,547	8,536	9,689	9,190	9,578
	$w \text{ / \%}$	63(1)	97,6(6)	100	100	100	86,2(8)
	$a \text{ / pm}$	-	-	-	-	-	909,9(1)
Rh ₂ Zn ₁₁	$R_{\text{B}} \text{ / \%}$	-	-	-	-	-	7,458
	$w \text{ / \%}$	-	-	-	-	-	13,8(7)
	$R_{\text{P}} \text{ / \%}$	19,894	13,724	14,736	16,444	18,635	18,076
	$R_{\text{wP}} \text{ / \%}$	26,306	18,692	19,548	22,026	24,580	24,763

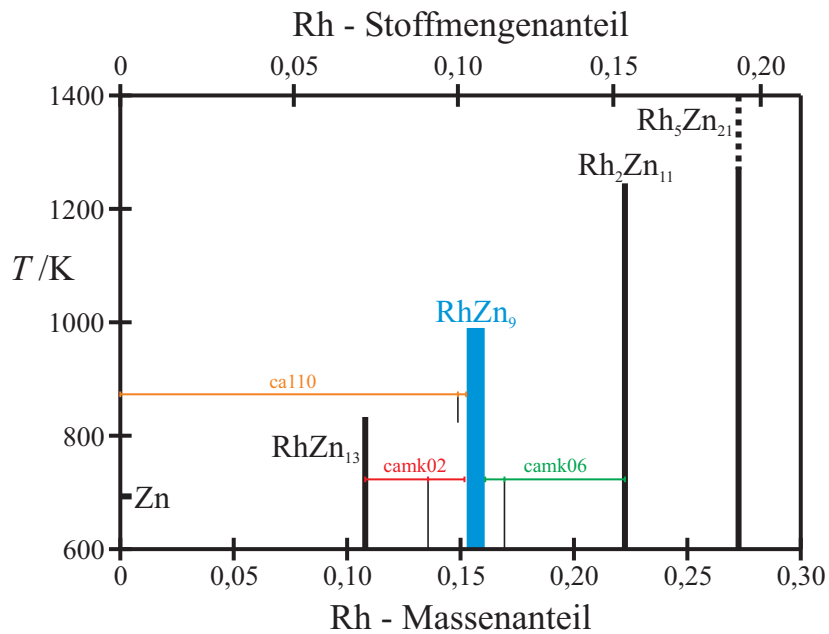


Abb. 2.1.: Ausschnitt des Phasendiagramms des Rh-Zn-Systems. Eingetragen sind Ergebnisse dreier Rietveld-Verfeinerungen (Tab. 2.2) und das Resultat vom Hebelgesetz.

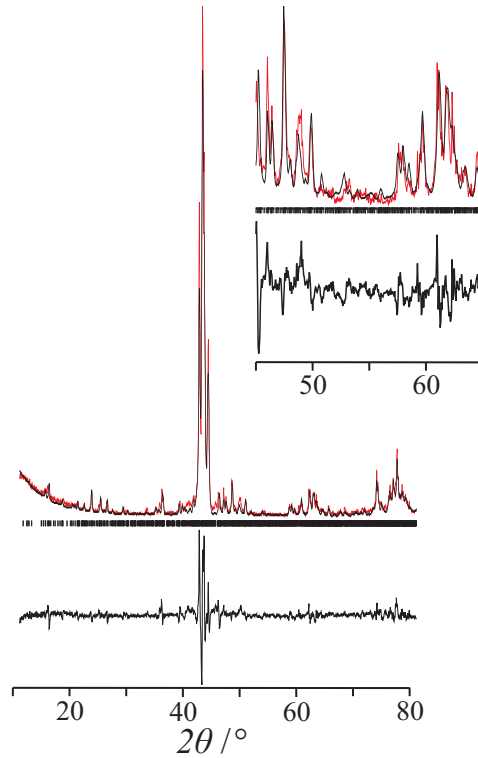


Abb. 2.2.: Oben: Gemessenes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm von RhZn_9 (Probe dx06); Mitte: Reflexlagen; unten: Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung. Eine Vergrößerung des Diffrakotgramms zwischen den Winkeln 45° und 65° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt. Detaillierte Ergebnisse sind in Tab. 2.2 gegeben.

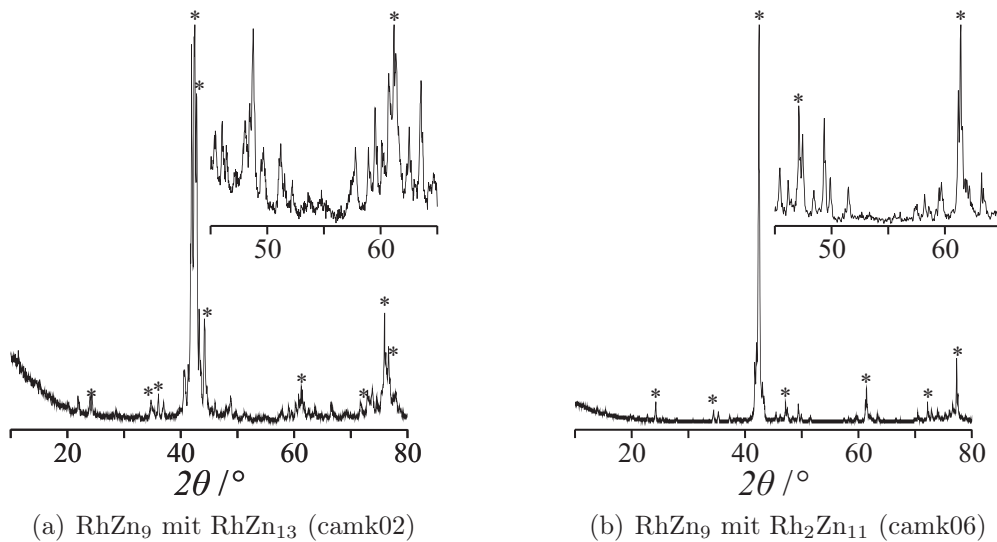


Abb. 2.3.: Röntgenpulverdiffraktogramme von RhZn_9 mit koexistierenden Phasen, deren Reflexe mit * gekennzeichnet sind. Eine Vergrößerung des jeweiligen Diffrakotgramms zwischen den Winkeln 45° und 65° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt. Detaillierte Ergebnisse sind in Tab. 2.2 gegeben.

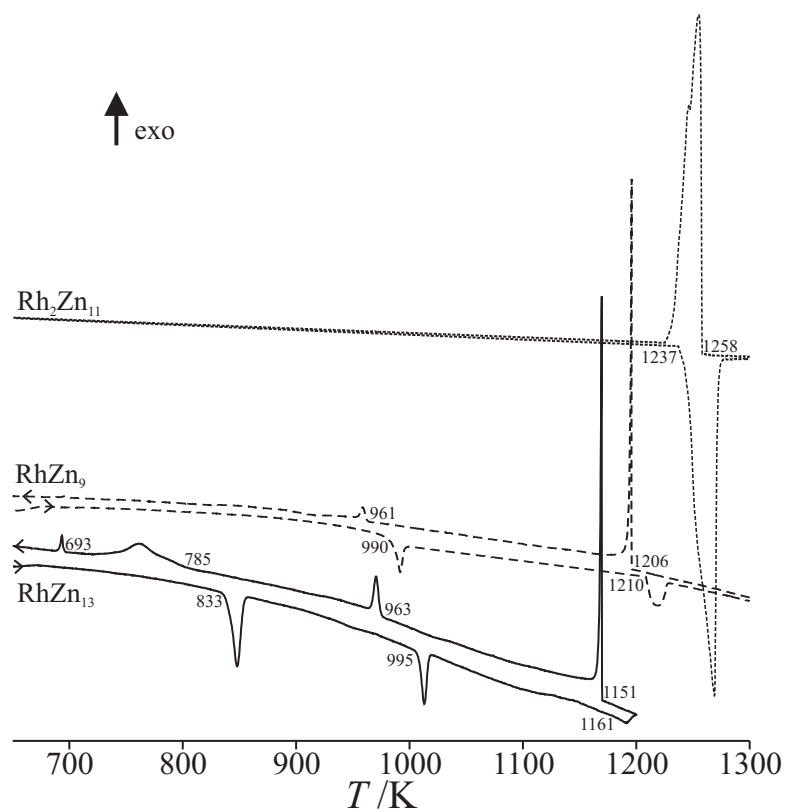


Abb. 2.4.: Thermogramme von RhZn₁₃, RhZn₉ und Rh₂Zn₁₁ (camk25, camk05 und ca126).

2.3. Kristallstruktur von RhZn₉

Die Kristallstrukturdaten von RhZn₉ wurden anhand von Einkristallen verfeinert. Kristalle wurden mit einem Flächendetektordiffraktometer (IPDS - STOE & Cie) auf ihre Qualität überprüft. Eine Testmessung wurde für zwei ausgewählte Kristalle mit Hilfe des IPDS-II (STOE & Cie) durchgeführt. Dabei wurden die Gitterparameter und das Bravais-Gitter ermittelt. Bei Gitterparametern von ca. $25,65(1) \times 9,12(1) \times 19,71(1) \text{ \AA}^3$ wurde ein Abstand von 60 mm ausgewählt. Die Daten der Testmessung und der bekannte Abstand ermöglichten die Optimierung der Messparameter (ϕ , ω_{\min} und ω_{\max}). Eine Absorptionskorrektur wurde, unter Vorgabe der groben Gestalt des Kristalls, welche mit X-Shape [40] optimiert wurde, durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELX97-S und -L. [41] Die Atomlagen sowie die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter wurden verfeinert. Die Besetzungsfaktoren aller Lagen wurden nacheinander frei gegeben. Bei einem Wert zwischen 0,95 und 1,05 wurde die Lage als voll besetzt festgehalten. RhZn₉ kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe *C*2. Um die absolute Struktur zu ermitteln, wurden alle Atomparameter invertiert und ein Flack-Parameter (Parameter der absoluten Struktur) verfeinert. Nach der vollständigen Verfeinerung von 712 Variablen konnten $R(F)(\text{all})$ -Werte von 20,72 bzw. 18,9 % erreicht werden. Die Daten der Strukturbestimmung sind Tabelle 2.3 zu entnehmen.

RhZn₉ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2. Die Elementarzelle hat folgende Gitterparameter $a = 2564,76(15) \text{ pm}$, $b = 912,04(6) \text{ pm}$, $c = 1969,35(12) \text{ pm}$ und $\beta = 94,376(5)^\circ$ und umfasst 314 Atome (Pearsonsymbol: *mS*314). Die Struktur ist aus 79 kristallographisch unabhängigen Lagen ($8 \times \text{Rh}$, $2 \times (\text{Zn}, \text{Rh}$ bzw. *M*), $69 \times \text{Zn}$) aufgebaut. Die kristallographischen Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in den Tabellen A.3 und 2.4 wiedergegeben.

Die Summenformel Rh₁₆Zn₁₄₁ beschreibt die asymmetrische Einheit. Um das Lesen zu vereinfachen wird aber weiterhin von RhZn₉ gesprochen.

Tab. 2.3.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von RhZn₉.

	Kristall 1	Kristall 2
Kristallherkunft (siehe Tab. 2.1)	ca104	camk18
<i>Kristallographische Daten</i>		
Summenformel	Rh _{15,6} Zn _{141,4}	Rh _{16,0} Zn _{141,0}
Rh-Stoffmengenanteil / %	9,95	10,17
Raumgruppe (N°)	C2 (5)	
Z	2	
Pearsonsymbol	mS314	
a / pm	2565,11(14)	2564,76(15)
b / pm	912,35(5)	912,04(6)
c / pm	1971,27(11)	1969,35(12)
β / °	94,387(4)	94,376(5)
V / 10 ⁶ pm ³	459,98(4)	459,32(5)
molare Masse / g·mol ⁻¹	10849,47	10861,79
ρ _{rö} / g·cm ⁻³	7,835	7,856
μ / mm ⁻¹	38,733	38,761
<i>Datensammlung</i>		
Kristallgröße / μm ³	40 × 40 × 60	30 × 30 × 70
Diffraktometer	IPDS II(STOE & Cie)	
Temperature / K	293(2)	
Strahlung	Mo-Kα	
Monochromator	Graphite	
Abstand Kristall-IP / mm	60	
2θ _{max.} / °	70,56	
φ ; ω _{min.} - ω _{max.} ; Δω / °	146 ; 16 - 166 ; 0,5	168 ; 15 - 170 ; 0,5
Erfasste Reflexe	-41 ≤ h ≤ 41	-41 ≤ h ≤ 40
	-14 ≤ k ≤ 13	-14 ≤ k ≤ 13
	-23 ≤ l ≤ 31	-31 ≤ l ≤ 31
Reflexenanzahl	29262	30241
<i>Datenreduktion</i>		
Programm	IPDS-Software/X-RED	
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE	
max. / min. Transmission	0,3711 / 0,1664	0,3941 / 0,2129
unabhängige Reflexe	18270	17337
R _{int.}	7,25	7,16
<i>Verfeinerung</i>		
Programm	SHELXS, XL-97	
verfeinert nach	F ₀ ²	
Reflexe I ₀ > 2σ(I ₀)	5844	5139
Variablen	712	
R(F)(I ₀ > 2σ(I ₀))	8,36	5,37
R(F)(all)	20,61	18,91
wR(F ²)(all)	31,43	17,46
Goodness of fit	0,911	0,844
Δρ _{max.} / 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	6,386	2,925
Δρ _{min.} / 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	-4,343	-3,152
Extinktionskoeffizient	0,00011(2)	0,000046(5)
Flack-Parameter	0,58(4)	0,51(4)
$1/w = \sigma^2(F_o^2) + (0,1(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3)^2$		

Tab. 2.4.: Wyckoff-Lage (*Wy.*), Besetzungsfaktor (*Bes.*), Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh₁₆Zn₁₄₁ (Kristall **2**: siehe Tab. 2.3). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle A.5 zu finden.

Atom	<i>Wy.</i>	<i>Bes.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Rh01	2a	1	0	0,0007(4)	0	109(6)
Zn02	4c	1	0,4470(2)	0,0070(5)	0,9884(2)	182(8)
Zn03	4c	1	0,0897(2)	0,1486(5)	0,0206(2)	177(8)
Zn04	4c	1	0,4098(2)	0,3559(6)	0,9795(2)	195(9)
Zn05	4c	1	0,34390(19)	0,1449(5)	0,9663(2)	165(8)
Zn06	4c	1	0,15603(18)	0,3548(6)	0,0345(2)	181(8)
Zn07	4c	1	0,19248(19)	0,0075(6)	0,0451(2)	195(8)
Rh08	4c	1	0,25472(10)	0,0000(3)	0,93979(12)	110(4)
Zn09	4c	1	0,2500(2)	0,2570(6)	0,9969(2)	247(9)
Zn10	4c	1	0,29722(19)	0,0071(6)	0,0693(2)	186(8)
Zn11	4c	1	0,16623(18)	0,1464(5)	0,9222(2)	146(7)
Zn12	4c	1	0,33497(19)	0,3537(5)	0,0723(2)	163(8)
Zn13	4c	1	0,3999(2)	0,1459(5)	0,0876(2)	219(10)
Zn14	4c	1	0,09869(18)	0,3569(5)	0,91219(19)	136(7)
Zn15	4c	1	0,06426(18)	0,0088(5)	0,8996(2)	175(8)
Rh16	4c	1	0,49035(10)	0,0009(3)	0,11675(12)	92(4)
Zn17	4c	1	0,4932(2)	0,2594(6)	0,0662(3)	216(9)
Zn18	4c	1	0,0045(2)	0,2456(6)	0,9348(4)	387(15)
Zn19	4c	1	0,4547(2)	0,4962(6)	0,8745(2)	246(10)
Zn20	4c	1	0,4211(2)	0,1516(6)	0,8678(2)	197(9)
Zn21	4c	1	0,08169(19)	0,3572(5)	0,1258(2)	164(8)
Zn22	4c	1	0,1439(2)	0,1340(5)	0,1460(2)	192(9)
Zn23	4c	1	0,3506(2)	0,3543(6)	0,8603(2)	195(8)
Zn24	4c	1	0,32303(19)	0,0161(6)	0,8453(2)	189(8)
Zn25	4c	1	0,2348(2)	0,2619(5)	0,1266(3)	261(10)
Rh26	4c	1	0,23561(11)	0,0011(3)	0,17479(12)	128(4)
Zn27	4c	1	0,2565(2)	0,2352(5)	0,8635(3)	238(9)
Zn28	4c	1	0,2941(2)	0,4873(6)	0,1808(2)	209(9)
Zn29	4c	1	0,32190(17)	0,1546(5)	0,1875(2)	136(7)
Zn30	4c	1	0,16853(19)	0,3630(5)	0,8180(2)	183(8)
Zn31	4c	1	0,1128(2)	0,1312(5)	0,7952(2)	191(9)
Zn32	4c	1	0,39707(18)	0,3427(5)	0,1947(2)	175(8)
Zn33	4c	1	0,4200(2)	0,0269(6)	0,2104(2)	195(8)
Zn34	4c	1	0,0282(3)	0,2802(7)	0,8072(3)	430(17)
M35	4c	0,77(6) *	0,01935(15)	0,0007(4)	0,77238(16)	101(11)
Zn36	4c	1	0,4924(2)	0,2241(6)	0,2021(2)	225(9)
Zn37	4c	1	0,0439(2)	0,4766(5)	0,2355(2)	197(9)
Zn38	4c	1	0,0638(3)	0,1643(7)	0,2370(3)	228(8)
Zn39	4c	1	0,4211(2)	0,3657(5)	0,7637(2)	181(8)
Zn40	4c	1	0,36566(19)	0,1152(5)	0,7323(3)	235(10)
M41	4c	0,75(6) *	0,14385(15)	0,3352(4)	0,24633(19)	149(12)
Zn42	4c	1	0,16085(18)	0,0411(5)	0,26830(19)	167(7)
Zn43	4c	1	0,2895(2)	0,2967(7)	0,7438(3)	331(13)
Zn44	4c	1	0,2707(2)	0,0005(6)	0,7201(2)	199(9)
Zn45	4c	1	0,2401(2)	0,2141(5)	0,2658(2)	189(8)
Zn46	4c	1	0,20595(19)	0,4742(4)	0,7081(2)	158(8)
Zn47	4c	1	0,1928(2)	0,1738(6)	0,7123(2)	199(8)
Zn48	4c	1	0,33149(18)	0,3618(5)	0,2917(2)	168(7)
Zn49	4c	1	0,3828(2)	0,1120(6)	0,3308(3)	269(11)
Rh50	4c	1	0,10841(11)	0,3369(3)	0,70141(13)	139(5)
Zn51	4c	1	0,1020(3)	0,0665(7)	0,6617(3)	416(17)
Zn52	4c	1	0,4509(2)	0,3182(7)	0,3177(2)	254(10)
Zn53	4c	1	0,0228(2)	0,4935(6)	0,6663(3)	217(9)
Zn54	4c	1	0,0150(2)	0,2038(6)	0,6741(2)	225(10)
Zn55	4c	1	0,4561(2)	0,4767(7)	0,6537(2)	228(10)
Zn56	4c	1	0,45076(19)	0,1812(5)	0,6612(2)	174(8)
Zn57	4c	1	0,0797(2)	0,3508(5)	0,3482(2)	205(9)
Zn58	4c	1	0,1302(2)	0,1004(6)	0,3972(3)	290(11)
Rh59	4c	1	0,36300(11)	0,3360(3)	0,64574(12)	106(4)
Zn60	4c	1	0,3631(2)	0,0746(5)	0,5975(2)	228(9)

* $Bes_{\text{Zn}}, Bes_{\text{Rh}} = 1 - Bes_{\text{Zn}}$

Fortsetzung nächste Seite

Tab. 2.4.: (Fortsetzung)

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Zn61	4c	1	0,1940(2)	0,3295(6)	0,3731(2)	221(9)
Zn62	4c	1	0,27600(17)	0,4898(5)	0,6149(2)	184(8)
Zn63	4c	1	0,27308(19)	0,1976(6)	0,6169(2)	182(9)
Zn64	4c	1	0,2913(2)	0,4787(5)	0,4039(2)	182(8)
Zn65	4c	1	0,29244(19)	0,1863(5)	0,3939(2)	186(8)
Zn66	4c	1	0,17040(18)	0,3357(6)	0,5985(2)	189(8)
Zn67	4c	1	0,3778(2)	0,0823(5)	0,4662(2)	217(9)
Zn68	4c	1	0,1223(2)	0,0905(6)	0,5314(3)	302(12)
Rh69	4c	1	0,38169(11)	0,3357(3)	0,41181(12)	116(4)
Zn70	4c	1	0,0645(2)	0,3285(6)	0,5724(2)	209(9)
Zn71	4c	1	0,4705(2)	0,4833(6)	0,4401(3)	219(10)
Zn72	4c	1	0,47174(16)	0,1909(5)	0,4376(2)	128(7)
Zn73	4c	1	0,03829(17)	0,4845(5)	0,4552(2)	151(8)
Zn74	4c	1	0,0387(2)	0,1872(5)	0,4517(2)	165(8)
Zn75	4c	1	0,42337(19)	0,3344(6)	0,54078(19)	203(9)
Rh76	4c	1	0,12684(11)	0,3360(2)	0,47166(12)	89(4)
Zn77	4c	1	0,32141(18)	0,3318(6)	0,5163(2)	178(8)
Zn78	4c	1	0,21607(19)	0,4808(5)	0,4926(2)	183(9)
Zn79	4c	1	0,2172(2)	0,1926(5)	0,4928(2)	187(9)

* $Bes_{\text{Zn}}, Bes_{\text{Rh}} = 1 - Bes_{\text{Zn}}$

Die Tatsache, dass diese Phase kein Homogenitätsgebiet besitzt, obwohl zwei kristallographisch unabhängige Lagen gemischtbesetzt sind, sowie die anormal langen thermischen Auslenkungen der Zn-Atome in den pentagonal antiprismatischen Säulen deuten auf eine niedrige Symmetrie, eine größere Elementarzelle bzw. eine Modulation hin. Die Struktur wurde in der triklinen Raumgruppe $P1$ verfeinert und zeigte die gleiche Fehlordnung. Trotz eines Flack-Parameters nahe $\frac{1}{2}$ konnte die Struktur nicht in der Raumgruppe $C2/m$ verfeinert werden. Eine größere Elementarzelle konnte ebenfalls nicht gefunden werden. Betrachtet man die Anzahl der unabhängigen Reflexe und der Reflexe mit hoher Intensität, deutet alles auf eine Modulation hin. Die Aufklärung der Modulation bedarf weiterer Untersuchungen.

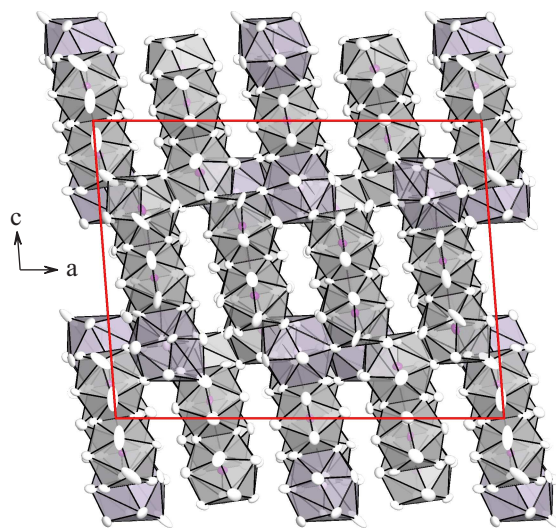
Alle acht kristallographisch unterschiedlichen Rh-Atome sind ikosaedrisch von Zink umgeben. Der durchschnittliche Abstand Zentrum-Eckpunkt beträgt 265(10) pm. Alle Abstände zwischen den acht kristallographisch unterschiedlichen Rh-Atomen und ihren Nachbarn sind in Tab. 2.5 zu finden. Die gemischtbesetzten Lagen sind ebenfalls von Zn umgeben. In diesem Fall ist das Ikosaeder stark verzerrt. Die Polyeder kondensieren in Vierer- oder Fünferpackungen über Ecken entlang $4\vec{b} + \vec{c}$ bzw. $4\vec{b} - \vec{c}$ und über Kanten entlang der \vec{c} -Richtung (siehe Abb. 2.5(a)).

Tab. 2.5.: Interatomare Abstände um die Rh und Rh/Zn-Atome (in pm) kleiner als 300 pm für RhZn₉.

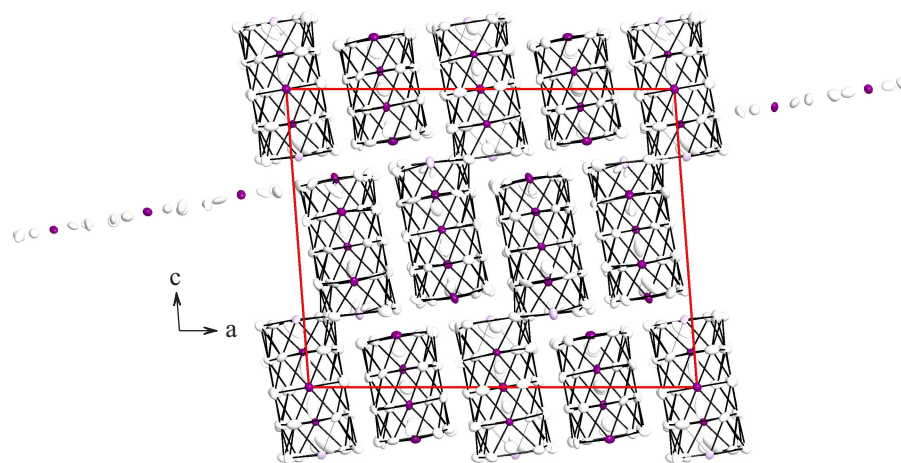
Rh01- Zn17	257,0(6)	2×	Rh50- Zn51	258,9(7)	1×	Rh76- Zn68	253,6(6)	1×
- Zn18	258,3(7)	2×	- Zn33	259,7(6)	1×	- Zn67	256,4(5)	1×
- Zn19	265,0(7)	2×	- Zn49	260,2(6)	1×	- Zn60	259,2(5)	1×
- Zn04	266,9(6)	2×	- Zn47	262,2(6)	1×	- Zn58	260,6(6)	1×
- Zn15	266,9(8)	2×	- Zn31	263,0(5)	1×	- Zn57	263,6(7)	1×
- Zn03	267,1(6)	2×	- Zn53	266,6(7)	1×	- Zn74	263,8(6)	1×
			- Zn66	267,1(8)	1×	- Zn73	264,2(5)	1×
Rh08- Zn09	255,0(6)	1×	- Zn30	267,5(8)	1×	- Zn70	264,3(8)	1×
- Zn25	255,9(6)	1×	- Zn70	270,1(7)	1×	- Zn78	264,7(6)	1×
- Zn28	260,1(7)	1×	- Zn54	270,3(6)	1×	- Zn66	265,7(7)	1×
- Zn09	260,7(6)	1×	- Zn46	279,2(5)	1×	- Zn79	266,7(6)	1×
- Zn27	262,3(6)	1×				- Zn61	269,2(8)	1×
- Zn11	263,5(5)	1×	Rh59- Zn58	256,5(6)	1×			
- Zn12	265,3(6)	1×	- Zn60	256,6(5)	1×	M35 - Zn52	258,9(7)	1×
- Zn24	265,6(8)	1×	- Zn42	262,6(5)	1×	- Zn36	259,3(7)	1×
- Zn05	265,9(6)	1×	- Zn40	263,7(6)	1×	- Zn38	259,5(8)	1×
- Zn06	266,0(6)	1×	- Zn63	265,2(6)	1×	- Zn32	262,4(6)	1×
- Zn10	269,9(7)	1×	- Zn56	265,4(6)	1×	- Zn34	264,5(7)	1×
- Zn07	271,2(8)	1×	- Zn62	266,7(6)	1×	- Zn54	267,6(7)	1×
			- Zn75	267,4(8)	1×	- Zn15	267,7(7)	1×
Rh16- Zn18	254,6(7)	1×	- Zn39	267,6(8)	1×	- Zn31	268,3(7)	1×
- Zn17	256,3(6)	1×	- Zn77	268,7(7)	1×	- Zn19	270,2(8)	1×
- Zn34	257,5(7)	1×	- Zn55	270,4(6)	1×	- Zn55	275,0(9)	1×
- Zn37	263,2(8)	1×	- Zn43	282,4(9)	1×	- Zn39	279,7(6)	1×
- Zn36	263,9(6)	1×				- Zn51	321,3(11)	1×
- Zn20	264,9(6)	1×	Rh69- Zn67	255,3(5)	1×			
- Zn14	265,8(6)	1×	- Zn68	258,6(6)	1×	M41 - Zn38	257,6(8)	1×
- Zn21	267,8(6)	1×	- Zn49	259,0(6)	1×	- Zn40	260,4(6)	1×
- Zn02	268,2(7)	1×	- Zn51	260,6(7)	1×	- Zn24	263,3(7)	1×
- Zn33	268,8(8)	1×	- Zn48	261,6(7)	1×	- Zn22	269,4(6)	1×
- Zn13	269,4(6)	1×	- Zn64	265,6(6)	1×	- Zn57	269,5(9)	1×
- Zn02	271,6(8)	1×	- Zn65	266,5(6)	1×	- Zn44	270,0(7)	1×
			- Zn52	266,7(8)	1×	- Zn45	270,6(7)	1×
Rh26- Zn27	255,2(5)	1×	- Zn77	266,7(8)	1×	- Zn61	272,1(8)	1×
- Zn25	256,1(5)	1×	- Zn71	266,8(6)	1×	- Zn42	274,6(6)	1×
- Zn43	257,1(7)	1×	- Zn72	267,4(5)	1×	- Zn21	276,4(9)	1×
- Zn29	261,6(5)	1×	- Zn75	268,0(7)	1×	- Zn37	286,5(6)	1×
- Zn23	263,1(6)	1×				- Zn25	350,4(10)	1×
- Zn45	263,8(5)	1×						
- Zn46	266,4(8)	1×						
- Zn22	267,0(6)	1×						
- Zn10	270,4(8)	1×						
- Zn07	270,8(7)	1×						
- Zn30	275,7(6)	1×						
- Zn42	278,1(8)	1×						

Die Struktur kann auch in pentagonal antiprismatische Säulen zerlegt werden (siehe Abb. 2.5(b)). Die Säulen bestehen aus drei verschiedenen Fragmenten, die sich aus vier oder fünf schichtartig aufeinanderfolgenden RhZn₄-Fünfecken zusammensetzen. Eine genauere Beschreibung der Fragmente ist in Abbildung 2.6 zu finden. Ein Fragment besteht aus zwei kondensierten Säulen. Das Fragment **1** (Abb. 2.6(a)) besteht aus 51 Atomen gebildet aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Rh, 1 M und 19 Zn-Atomen. Dieses Fragment befindet sich um Rh01 bei ca. 0 0 0 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. Das Fragment liegt auf einer zweizähligen Drehachse. Das Segment **2** (Abb. 2.6(b)) wird ebenfalls aus 51 Atomen - 43 symmetrisch unabhängigen Lagen (4 Rh, 1 M und 38 Zn) - zusammengesetzt. Dieses Fragment wird vier mal in der Elementarzelle gefunden und zwar um die Rh76-Atome ($\frac{1}{8} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$, $\frac{7}{8} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$, $\frac{5}{8} \frac{5}{6} \frac{1}{2}$, $\frac{3}{8} \frac{5}{6} \frac{1}{2}$). Das Segment **3** (Abb. 2.6(c)) existiert zwei mal in der Zelle um $\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0$ und $\frac{3}{4} \frac{1}{2} 0$ und liegt auf einer zweizähligen Schraubenachse. Das Fragment wird aus 2 Rh und 15 Zn-Atomen (40 Atome) gebildet. Die Fragmente **1** und **2** teilen sich drei Fünfeckskanten, das Fragment **3** kondensiert mit **1** und **2** über interatomare Kontakte.

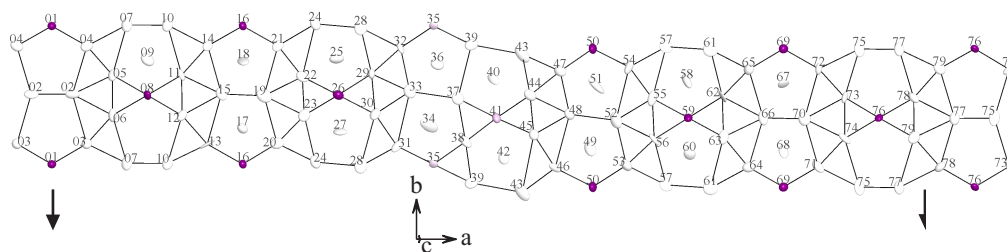
Alternativ lässt sich die Struktur von RhZn₉ auch über die Zerlegung in Schichten von Atomen veranschaulichen. Das Netzwerk zieht sich entlang der ($-2\ 0\ 9$)-Ebene und wiederholt sich alle 23 nm. In Abbildung 2.5(c) ist nur ein Viertel des Netzwerks zu sehen. Es läuft eine zweizählige Drehachse (links im Bild) durch die zwei Rh01, und eine zweizählige Schraubenachse (rechts) zwischen den zwei Reihen von Pentagonen. An der Bruchstelle (ungefähr in der Bildmitte) kondensieren die MZn₄-Fünfecke direkt miteinander. Das Netzwerk besteht aus 254 Atomen (64 kristallographisch unterschiedliche Lagen) und die RhZn₄-Pentagone werden von 60 Zink-Atomen (15 Lagen) überdacht. Diese Zink-Atome zeigen eine langgezogene thermische Auslenkung in der \vec{c} -Richtung.



(a) Elementarzelle gebaut aus Ikosaedern um die Rh- und M-Atome.



(b) Pentagonal antiprismatische Säulenfragmente.



(c) Ausschnitt des Netzwerks aus Fünfecken entlang der (-209) -Ebene.

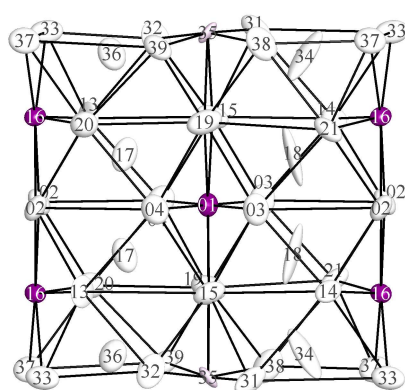
Abb. 2.5.: Verschiedene Darstellungen der Elementarzelle von RhZn_9 .

2.4. Strukturbeschreibung und Phasenbeziehungen

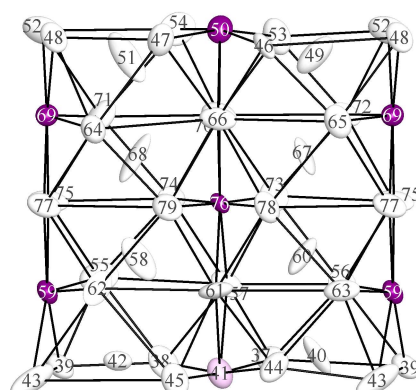
2.4.1. Pentagonal-antiprismatische Säulen

In Abbildung 2.7 ist zu sehen, dass sich die Phase $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ in pentagonal antiprismatische Säulen zerlegen lässt, welche mit der Nachbarsäule über Eckpunkte bzw. Kanten der Fünfecke kondensieren. Die Säule wird nicht nur aus RhZn_4 -Fünfecken sondern auch aus Rh_2Zn_3 und reinem Zn_5 aufgebaut. Die Zn_5 -Pentagone werden durch ein sechstes Zn-Atom zentriert und alle Atome liegen genau auf einer Ebene, und zwar einer Spiegelebene. Der selbe Spiegel läuft auch durch das Rh_2Zn_3 -Fünfeck, welches nicht zentriert ist. Die RhZn_4 sind alle von einem Zn-Atom überdacht. Als eine mögliche Ursache hierfür ergibt sich das fehlende Atom am Ursprung der Elementarzelle im γ -Messing Strukturtyp, welcher das Rh_2Zn_3 zentrieren sollte. Die resultierende Lücke ermöglicht eine Reorganisation der Atome, wie zum Beispiel eine erhöhte Bewegungsfreiheit der Zn-Atome in der Säule. Zu beachten ist eine zweite Spiegelebene senkrecht zur Abbildungsblickrichtung.

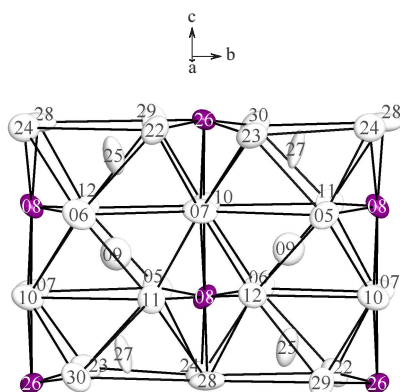
Bei der RhZn_9 -Struktur existieren RhZn_4 sowie MZn_4 -Fünfecke (siehe Abb. 2.6). Letztere nähern sich von der chemischen Zusammensetzung her den Zn_5 -Fünfecken der $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ -Struktur an und sind annähernd durch ein sechstes Zn-Atom zentriert. Im ersten Fragment (Abb. 2.6(a)) sind die zwei Pentagone um Rh01 nicht zentriert. Die Zn-Atome, die die pentagonal antiprismatischen Säulen füllen, nutzen den zur Verfügung stehenden Platz und zeigen aus diesem Grund langgezogene thermische Auslenkungsellipsoiden. Die Breite eines Fragments entspricht dem b -Gitterparameter, welcher ungefähr die gleiche Länge wie der Gitterparameter a von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ hat.



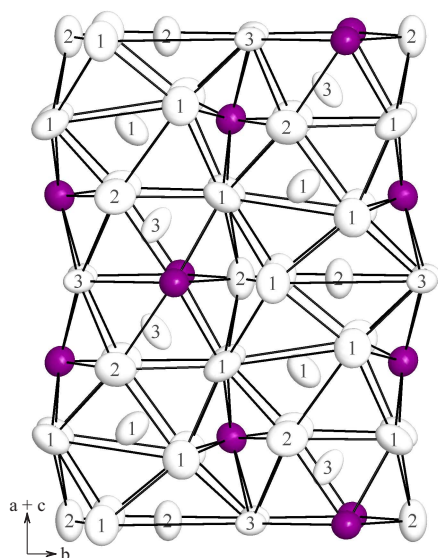
(a) Fragment 1.



(b) Fragment 2.



(c) Fragment 3.

Abb. 2.6.: Detaillierte Darstellung der drei kristallographisch unterschiedlichen pentagonal antiprismatischen Säulenfragmente in RhZn_9 .

Abb. 2.7.: Pentagonal-antiprismatische Säule in $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$.

2.4.2. Defektvarianten des AlB_2 -Strukturtyps

RhZn_{13} sowie $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ lassen sich als geordnete Defektvarianten des AlB_2 -Strukturtyps auffassen. Die Struktur von AlB_2 wird in der hexagonalen Raumgruppe $P6/mmm$ mit $a = 300,50(1)$ pm und $c = 325,37(8)$ pm beschrieben. Die Elementarzelle umfasst drei Atome, die aus 2 kristallographisch unabhängigen Lagen aufgebaut sind. Wie in Abbildung 2.8 zu sehen ist, bilden die Bor-Atome in Khakigrün ein honigwabenartiges Netzwerk. Die Aluminium-Atome überdachen die B_6 -Hexagone.

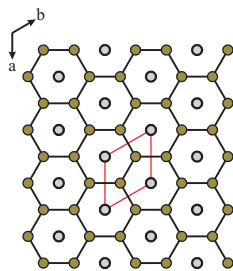


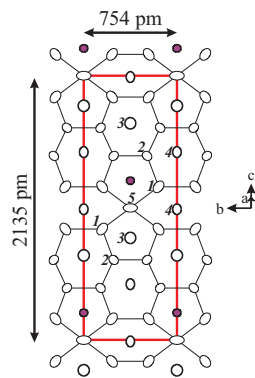
Abb. 2.8.: Ebene (001) in AlB_2 .

Um alle symmetrisch unterschiedlichen Lagen der Struktur von RhZn_{13} in diesem zweidimensionalen Netzwerk vollständig zu beschreiben, ist eine rechteckige Zelle mit folgenden Gitterparametern notwendig: $a = 754$ pm und $b = 2135$ pm. (siehe Abb. 2.9(a)) Die neue Schreibweise $[\text{Rh}_2\text{Zn}_8][\text{Zn}_{18}\square_2]$ (\square : Leerstelle) zeigt, dass zwei Defekte eingebaut wurden, um aus der perfekten AlB_2 -Struktur die von RhZn_{13} zu erhalten. Beide Defekte sind symmetrisch äquivalent und befinden sich links bzw. rechts der Zn_5 -Atome, wie die ausgedehnten Auslenkungsellipsoiden von Zn_5 und Zn_1 bestätigen.

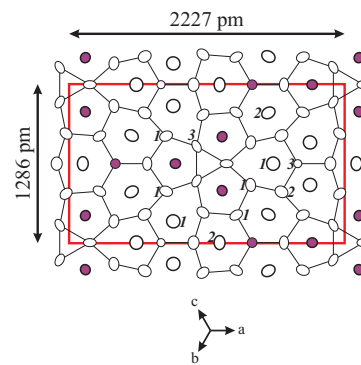
Die Zelle von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ in der AlB_2 -Darstellung (siehe Abb. 2.9(b)) ist ebenfalls rechteckig und hat die Parameter $a = 2227$ pm und $b = 1286$ pm. Die AlB_2 -Schreibweise $[\text{Rh}_6\text{Zn}_{12}][\text{Rh}_2\text{Zn}_{32}\square_2]$ weist auf zwei Lücken hin, welche den fehlenden Atomen im Zellenursprung bzw. -zentrum im γ -Messing Strukturtyp entsprechen.

Die Struktur von RhZn_9 lässt sich ebenfalls als eine Defektvariante des AlB_2 -Strukturtyps beschreiben. In diesem Fall ist das Netzwerk aus Sechs-, Fünf- und Dreiecken nicht ganz eben. Wie in Abbildung 2.9(c) zu sehen ist, weist hier das Netzwerk stufenartige Versetzungen auf. Eine Stufe beschreibt nur die asymmetrische Einheit (157 der 314

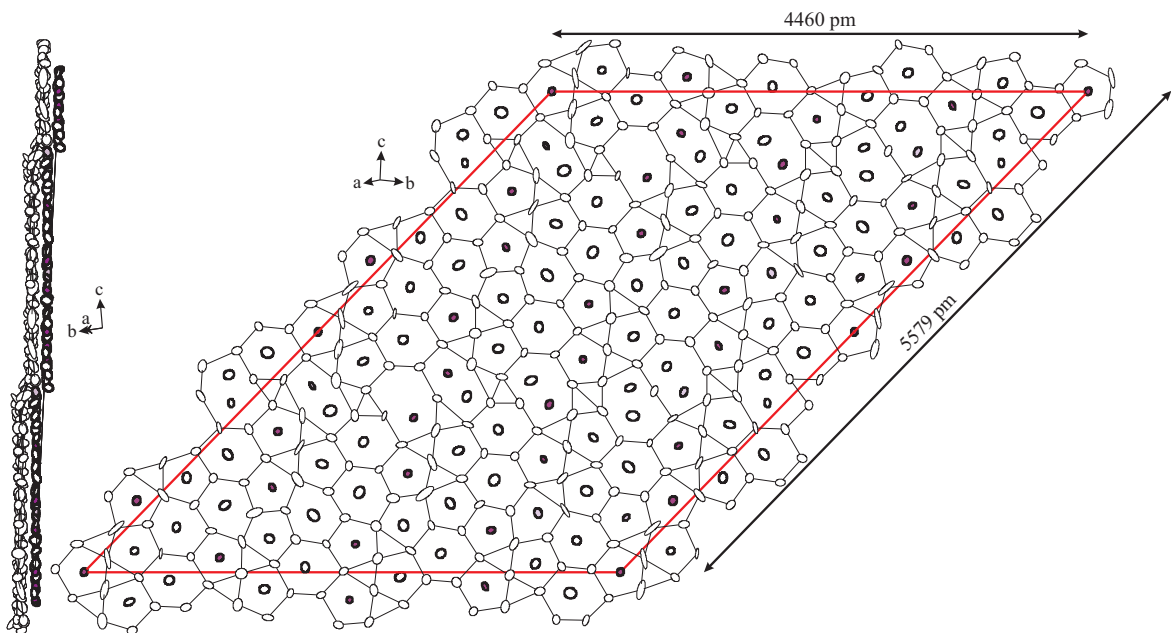
Atome in der Elementarzelle). Die Atome, welche an der Bruchstelle zwischen zwei Stufen liegen, sind sowohl Bestandteil des Sechseck-Netzwerks einer Stufe, als auch überdachendes Element der nächsten Stufe. Die Zelle ist schiefwinklig und besitzt folgende Gitterparameter: $a = 4460 \text{ pm}$, $b = 5579 \text{ pm}$ und $\gamma = 134,16^\circ$. Die AlB_2 -Schreibweise $[\text{Rh}_{30}\text{M}_8\text{Zn}_{72}][\text{Zn}_{204}\square_{16}]$ bringt 16 Defekte ans Licht. Diese Defekte sind zum einen Teil wie die Defekte in RhZn_{13} und zum anderen Teil wie die Lücken in $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ angeordnet.



(a) Ebene (-401) in RhZn_{13} .



(b) Ebene (111) in $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$.



(c) Ebene (64165) in RhZn_9 .

Abb. 2.9.: Darstellung als Defektevarianten des AlB_2 -Strukturtyps.

2.5. Spezifischer elektrischer Widerstand

An allen drei Verbindungen wurden Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands durchgeführt. Die Pulverprobe wurde in Form einer rechteckigen Tablette gepresst. Die Proben wurden, wie im Kapitel II.3.3 beschrieben, auf die Messplatte aufgebracht und die Spannung in einem Temperaturbereich von 15 bis 310 K, bei einem konstanten Strom von 50 mA, gemessen. Der spezifische elektrische Widerstand wird aus den bekannten Variablen (Spannung, Strom, Abstand zwischen den Messpunkten und Tablettenausmaße) berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abb.2.10 wiedergegeben.

Die Verbindungen RhZn_{13} , RhZn_9 und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ zeigen das Verhalten eines metallischen Leiters. Der Widerstand nimmt mit der Temperatur zu. Bei RhZn_{13} beträgt der spezifische elektrische Widerstand $4,05(1) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ bei 300 K und $2,34 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ bei 20 K. Bei RhZn_9 ist ρ gleich $4,21(3) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ bei 300 K und $3,74(1) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ bei 20 K. Für $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ betragen die Werte des spezifischen elektrischen Widerstands $5,39(2) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ bei 300 K und $3,99(2) \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ bei 20 K. Die angegebenen Werte sind Ergebnisse einer Mittelung mehrerer gemessener Werte, sowohl von der Abkühl- als auch der Aufheizkurve. Der spezifische elektrische Widerstand des elementaren Zink beträgt $5,964 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ bei Raumtemperatur, der von Rhodium $4,51 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. [55]

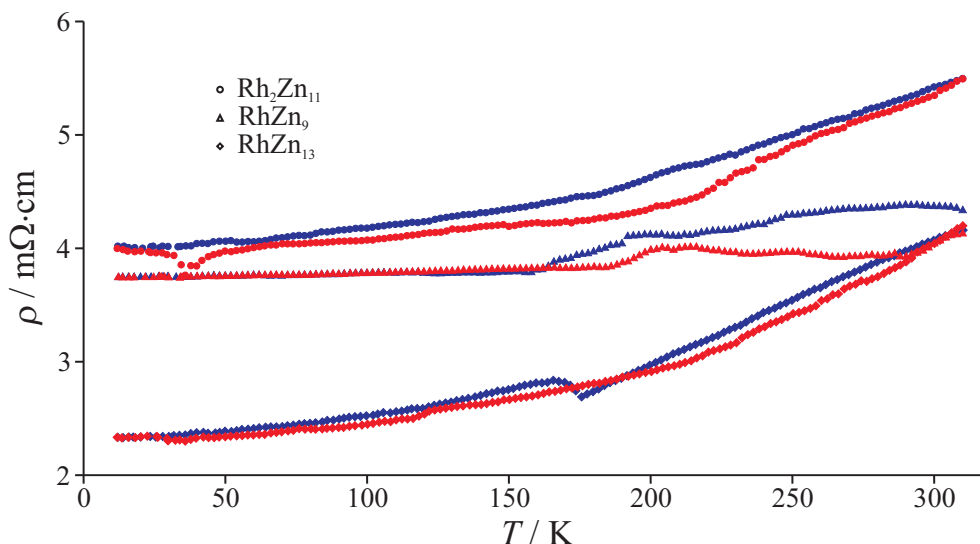


Abb. 2.10.: Elektrischer spezifischer Widerstand der drei zinkreicheren Phasen des Rh-Zn-Systems: blau sind die Abkühl- und rot die Aufheizkurven.

2.6. Zusammenfassung

Die Phase RhZn_9 wurde bei Temperaturen unter 990 K hergestellt. Bei höheren Temperaturen wurde die Phase $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ mit Zink als Nebenphase erhalten. RhZn_9 koexistiert mit RhZn_{13} (oder mit Zink bei Temperaturen über 850 K) auf der zinkreichen Seite und mit $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ auf der rhodiumreichen Seite.

RhZn_9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2(5)$ mit folgenden Gitterparametern: $a = 2564,76(15)$ pm, $b = 912,04(6)$ pm, $c = 1969,35(12)$ pm und $\beta = 94,376(5)^\circ$. Die Elementarzelle umfasst 314 Atome (Pearsonsymbol: $mS314$), welche auf 79 kristallographisch unabhängigen Lagen ($8 \times \text{Rh}$, $2 \times \text{M}$, $69 \times \text{Zn}$) liegen. Die verschiedenen Beschreibungen zeigten, dass die RhZn_9 -Struktur Ähnlichkeit mit den CoZn_{13} - und γ -Messing-Strukturtypen hat. Die Darstellung in pentagonal antiprismatischen Säulen sowie als Defektvariante des AlB_2 -Strukturtyps bestätigen die Zusammengehörigkeit der Phasen.

Thermischen Analysen zufolge ist die Herstellung der jeweiligen Nachbarphasen durch Zu- oder Abgabe von Zink möglich. RhZn_{13} zersetzt sich bei 833 K zu RhZn_9 , welches sich bei 990 K zu $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ zersetzt; beide Zersetzungen finden unter Abgabe von Zink statt. $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ schmilzt bei 1237 K.

Temperaturabhängige Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands der drei Verbindungen ergeben, dass alle metallische Leiter sind.

3 Der γ -Messing-Strukturtyp

Die Phase Cu_5Zn_8 gibt dem Strukturtyp, in dem sie kristallisiert, seinen Namen. Die γ -Messing-Phase [49, 50] kristallisiert in der Raumgruppe $I4\bar{3}m$ mit 52 Atomen (vier kristallographisch unabhängige Lagen) in der Elementarzelle (Pearson Symbol: $cI52$). Zahlreiche Verbindungen kristallisieren isotyp zu dieser Struktur, wie zum Beispiel Ag_5Zn_8 [56] und Cu_5Cd_8 [50], welche die gleiche Verteilung der Atome auf den kristallographischen Lagen haben. Die Valenzelektronenkonzentration, VEK , beträgt für alle drei Verbindungen $\frac{21}{13}$, da für Cu und Ag jeweils ein Valenzelektron zur Berechnung der VEK beiträgt, für Zn und Cd jeweils zwei. Die Verbindungen $\text{Pd}_2\text{Zn}_{11}$ [57], $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ [58], $\text{Ir}_2\text{Zn}_{11}$ [54] und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ [30], welche ein anderes voll ausgeordnetes Strukturmodell zeigen, weisen eine VEK von $\frac{22}{13}$ auf, da für die Metalle der Gruppen 8–10 eine Valenzelektronenzahl von *null* angenommen wird. Phasen wie $\text{Si}_3\text{Au}_{10}$ [59] ($VEK = \frac{22}{13}$), $\text{Pd}_3\text{Zn}_{10}$ [60] ($VEK = \frac{20}{13}$), Fe_4Zn_9 [58] bzw. $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ [16, 61] ($VEK = \frac{18}{13}$ bzw. $\frac{20}{13}$) zeigen, dass der γ -Messing Strukturtyp einen gewissen Spielraum für ein Homogenitätsgebiet zuzulassen scheint.

WESTGREN ET AL. [48] nahmen an, dass die Phase $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ ($VEK = \frac{21}{13}$) wie die oben erwähnte Phase $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ [30] im γ -Messing Strukturtyp mit ähnlichem Gitterparameter kristallisiert. Es gelang ihnen jedoch nicht die Atome den verschiedenen kristallographischen Lagen zuzuordnen.

Über die Kristallstruktur von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ wird in diesem Kapitel ausführlich berichtet. Die Grenzen des Homogenitätsgebiets werden ermittelt.

3.1. Probenherstellung

Die Synthese der Verbindung $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ entspricht der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Es gelang, die Phase aus den Elementen herzustellen, wobei eine genaue Einwaage entscheidend ist. Es wurden Proben mit einem Rhodium-Stoffmengenanteil von 0,16 bis

zu 0,23 hergestellt (siehe Tab. 3.1). Um die Probe einphasig zu bekommen, sollte das Stoffmengenverhältnis 18 zu 82 betragen. Die Wärmebehandlung scheint vorerst nicht ausschlaggebend zu sein: $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ ist schon bei niedrigen Temperatur herstellbar. Um Einkristalle zu bekommen, wurde die Legierung bei Temperaturen über 1350 K kurz aufgeschmolzen und die Probe unter 1250 K getempert.

Tab. 3.1.: Probenherstellung von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$.

Präparat	$x_{\text{Rh}} / \%$	$m_{\text{Rh}} / \text{mg}$	$m_{\text{Zn}} / \text{mg}$	Temperaturprofil		Phase(n)
ca103	18,0	77,11	223,05	1323 K (12 h)		$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
ca107	20,1	85,59	215,86	1373 K (1 d)	873 K (5 d)	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca108	20,0	85,31	216,85	1373 K (1 d)	873 K (5 d)	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca108b				1473 K (2 h)	1223 K (5 h) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
ca120	18,0	129,19	374,13	1373 K (10 h)	873 K (6 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca120b				1473 K (2 h)	1223 K (5 h) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
ca121	22,0	153,09	344,74	1373 K (10 h)	873 K (30 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca121b				1473 K (2 h)	1223 K (5 h) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
ca127	18,0	80,48	232,73	1323 K (1 h)	1123 K (2 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
ca128	20,0	86,56	220,10	1323 K (1 h)	1123 K (2 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
sfrh04	18,0	126,89	367,30	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
sfrh05	19,0	135,62	367,37	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
sfrh06	20,0	140,87	358,04	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
sfrh07	21,0	147,13	351,69	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
sfrh08	22,0	152,26	343,01	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
sfrh09	23,0	160,08	340,53	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw01	16,0	66,70	222,50	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
mw02	17,0	70,30	217,80	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw03	18,0	71,20	206,20	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
mw04	19,0	75,60	204,80	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw05	20,0	83,50	212,20	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw06	21,0	86,50	207,00	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw07	22,0	88,20	198,60	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw08	23,0	98,80	209,90	1223 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw10	16,0	69,32	230,90	1273 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
mw11	17,0	73,83	228,77	1273 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw12	18,0	76,84	222,35	1273 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw13	19,0	81,34	219,99	1273 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw14	20,0	84,35	214,33	1273 K (1 h)	1123 K (20 d) *	$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21} + \text{RhZn}_3$
mw17	19,0	54,20	146,90	1173 K (2 h)		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
mw18	23,0	64,70	137,60	1173 K (2 h)		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
kb07	23,0	115,55	246,15	1223 K (10 h)	873 K (10 d) *	$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca509	17,0	49,93	154,92	1223 K (2 h) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca510	19,0	56,25	152,37	1223 K (2 h) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca511	21,0	59,43	142,07	1223 K (2 h) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
ca512	23,0	66,97	142,50	1223 K (2 h) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
camk09	16,4	71,05	229,50	723 K (20 d) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
camk41	19,0	78,63	213,06	723 K (14 d) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
camk42	20,0	81,53	207,33	723 K (14 d) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
camk43	21,0	85,29	203,74	723 K (14 d) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$
camk45	23,0	92,52	197,29	723 K (14 d) *		$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11} + \text{RhZn}_3$

* Diese Proben wurden anschließend abgeschreckt.

3.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mehrerer Pulverproben zeigen, dass vier Varianten der γ -Messing Struktur unabhängig voneinander mit RhZn_3 koexistieren. (siehe Tab. 3.2 und 3.3) Die erste Variante, $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, begrenzt das Homogenitätsgebiet sowohl auf der zinkreichen Seite, als auch im Temperaturbereich von unter 1000 K. Die anderen drei Varianten, $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -**a**, -**b** und -**c** genannt, haben die gleiche Grundstruktur wie $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, ändern aber ihre Stabilität von **a** nach **c** mit leicht steigendem Rh-Anteil bei zunehmender Temperatur. Die Abbildung 3.1 zeigt vier beobachtete Pulverdiffraktogramme übereinander, jeweils von einer γ -Messing Strukturvariante:

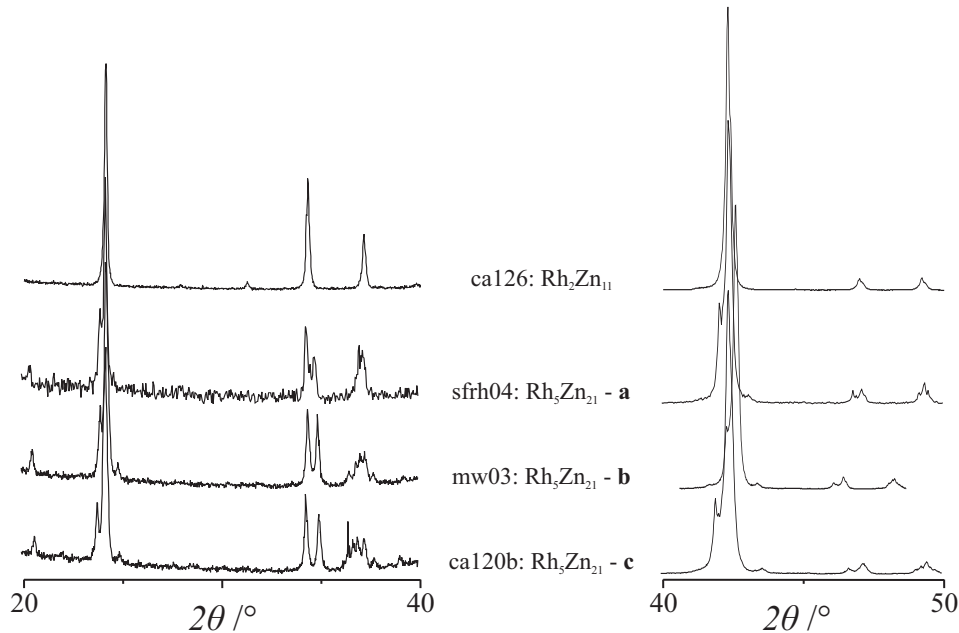


Abb. 3.1.: Pulverdiffraktogramme der vier genannten Proben.

- Das Diffraktogramm der phasenreinen Probe ca126 (siehe Tab. 2.1) zeigt die voll ausgeordnete $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ -Struktur. Der Rh-Stoffmengenanteil der Probe liegt bei 15,38 % und die Probe wurde bei 1123 K abgeschreckt.
- Die drei Proben sfrh04, mw03 und ca120b sind ebenfalls einphasig, obwohl mehr Reflexe zu sehen sind. Die Reflexe der kubischen Struktur werden aufgespalten, wobei die Aufspaltung mit steigender Synthesetemperatur zuzunehmen scheint. Es könnte sich um Überstrukturen oder Modulationen der γ -Messing-Struktur handeln. Alle drei Proben **a**, **b** und **c** wurden bei $x_{\text{Rh}} = 0,18$ hergestellt, aber jeweils bei ca. 1023, 1123 und 1223 K abgeschreckt.

Thermoanalytischen Untersuchungen nach schmilzt $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ bei Temperaturen von 1265 K bis zu 1280 K, nur etwa 30 bis 40 K über dem Schmelzpunkt von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ (1237 K). Die Thermogramme sind in der Abbildung 3.2 aufgezeichnet. Wurden die Proben unter 1000 K hergestellt bzw. die Elemente nicht über 1250 K aufgeschmolzen, bildete sich die Phase $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$. Bei $x_{\text{Rh}} > 0,16$ koexistiert sie mit RhZn_3 . Bei höheren Reaktionstemperaturen bilden sich die anderen $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -Phasen.

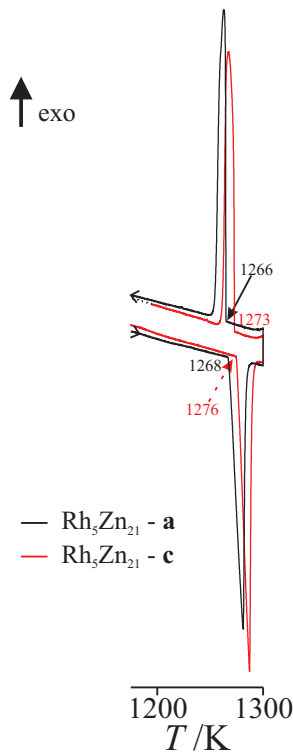


Abb. 3.2.: Thermogramme von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ (sfrh04 und ca120b).

Die Strukturen der $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -**a** und -**c** Varianten konnten aufgeklärt werden, die Bestimmung ihrer Kristallstruktur wird im Kapitel III.3.3 beschrieben. Die Gitterparameter sind, wie die von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, proportional zu den Gitterparametern a_β vom β -Messing-Struktur, welche im W-Strukturtyp kristallisiert (*cI2*): $3 \cdot a_\beta \sqrt{2} \times 3a_\beta \times p \cdot a_\beta \sqrt{2}$ und zwar für die **a**-Variante ca. $1,3 \text{ nm} \times 0,9 \text{ nm} \times 7,3 \text{ nm}$ ($p = 17$) und für die **c**-Variante ca. $1,3 \text{ nm} \times 0,9 \text{ nm} \times 4,7 \text{ nm}$ ($p = 11$). Welche genauen Beziehungen zwischen $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, den verschiedenen $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -Varianten und der Wolfram-Struktur existieren, wird im Abschnitt III.3.4 besprochen.

Tab. 3.2.: Gitterparameter der $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ -Phase, einphasig oder mit RhZn_3 . Als Startparameter wurden Parameter von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ [30] und RhZn_3 [Kap. III.4.] verwendet.

x_{Rh} / %	15,4	19,0	21,0	23,0
Probe	ca126	camk41	camk43	camk45
$\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$	a / pm	908,92(6)	908,84(7)	909,02(7)
	R_{B} / %	6,096	4,283	5,274
	w / %	100	67,4(7)	57,1(7)
RhZn_3	a / pm	-	377,57(1)	377,61(1)
	c / pm	-	1546,2(1)	1546,10(8)
	R_{B} / %	-	4,813	4,872
	w / %	-	32,6(6)	42,9(6)
R_{P} / %		10,424	8,67	8,7
R_{wP} / %		14,494	12,26	12,236
				11,404
				15,404

Tab. 3.3.: Gitterparameter der Varianten $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -**a** und -**c**, einphasig oder mit RhZn_3 . Als Startparameter wurden die Parameter von $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{92}$ [III.3.3] und RhZn_3 [Kap. III.4.] angesetzt.

x_{Rh} / %	18,0	23,0	18,0	22,0
Probe	sfrh04	sfrh09	ca120b	ca121b
$\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$	a / pm	1283,2(2)	1283,9(2)	1283,95(9)
	b / pm	908,6(1)	907,6(1)	907,59(6)
	c / pm	7261(1)	7262,0(8)	4685,0(2)
	R_{B} / %	5,862	4,574	3,325
	w / %	100	84,4(2)	100
RhZn_3	a / pm	-	377,37(7)	-
	c / pm	-	1545,0(6)	-
	R_{B} / %	-	8,925	-
	w / %	-	15,6(1)	-
R_{P} / %		14,075	9,033	7,669
R_{wP} / %		19,253	13,313	11,665
				13,779
				20,137

Die Aufklärung der Struktur der $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -**b** Variante („ $\text{Rh}_{20}\text{Zn}_{92}$ “) konnte im Rahmen dieser Dissertation nicht stattfinden. Es wird aber angenommen, dass der c -Gitterparameter zwischen denen der **a**- und **c**-Varianten liegt. Die Phase $\text{Pt}_{27}\text{Zn}_{85}$ [29] ($oF448$) zeigt eine ähnliche Struktur, mit einem c -Parameter von ca. 5,5 nm ($p = 13$).

3.3. Kristallstruktur von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$

Die Kristallstruktur von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ wurde anhand von Einkristalldaten verfeinert. Die Kristalle wurden mit einem IPDS auf ihre Qualität überprüft. Die ausgewählten Kristalle wurden auf dem IPDS II gemessen. Bei der Testmessung wurden die Gitterparameter und das Bravais-Gitter ermittelt. Im Fall von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ ergibt die Messung eine kubisch-innenzentrierte Zelle mit $a_\gamma \approx 908 \text{ pm}$, was der γ -Messing-Struktur entspricht. Bei genauerer Betrachtung der Bildplatten wurden nicht indizierte Reflexe bemerkt. Ebenso zeigt die dreidimensionale Darstellung des reziproken Raumes zusätzliche Reflexe wie in der Abbildung 3.3 dargestellt:

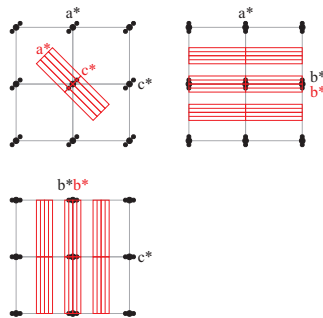


Abb. 3.3.: Blick in den reziproken Raum: Die kubischen Zellen sind schwarz dargestellt, die orthorhombischen Zellen rot.

Wenn diese zusätzlichen Reflexe mitindiziert werden, werden orthorhombische, flächenzentrierte Zellen mit Gitterparametern von $a_\gamma\sqrt{2} \times a_\gamma \times p \cdot a_\gamma\sqrt{2}$ indiziert.

Der Abstand zwischen Kristall und Detektor wurde der Länge des c -Parameters entsprechend berechnet. Die Messparameter konnten optimiert werden. Die Form und Größe des Kristalls wurden abgemessen, optimiert und ermöglichten eine numerische Absorptionskorrektur. Die Strukturen wurden mittels SHELX97-S und -L [41] verfeinert. Die Positions- und anisotropen thermischen Auslenkungsparameter wurden, ebenso wie die Besetzungsfaktoren, verfeinert: bei Werten zwischen 0,95 und 1,05 wurden sie auf *eins* gesetzt. Für die Besetzung der gemischtbesetzten Lage wurden die zwei voll ausgeordneten Modelle der γ -Messing-Struktur beachtet. Der γ -Cluster besteht aus einem inneren Tetraeder (IT), einem äußeren Tetraeder (OT), einem Oktaeder (OH) und einem Kuboktaeder (CO).

- Bei Cu_5Zn_8 sind OT und OH mit Cu, IT und CO mit Zn besetzt.
- Bei $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ ist nur OT mit Rh besetzt. Die IT, OH und CO sind mit Zn besetzt.

Beide Varianten der $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -Struktur zeigen einen leicht höheren Rh-Stoffmengenanteil als die $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ -Struktur. Aus diesem Grund wurden die Lagen der OT und der OH gemischtbesetzt.

374 bzw. 244 Variablen wurden verfeinert und $R(F)$ -Werte von 12,62 bzw. 4,15 % wurden erreicht. Bei Kristall **1** kann der höhere $R(F)$ -Wert durch die geringe Anzahl der Reflexe und große Anzahl der Variablen erklärt werden. Alle Daten der Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.4 wiedergegeben. Berechnete Pulverdiffraktogramme (Abb. 3.4) zeigen die Reflexaufspaltung beider aufgeklärter Strukturen im Vergleich mit $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$.

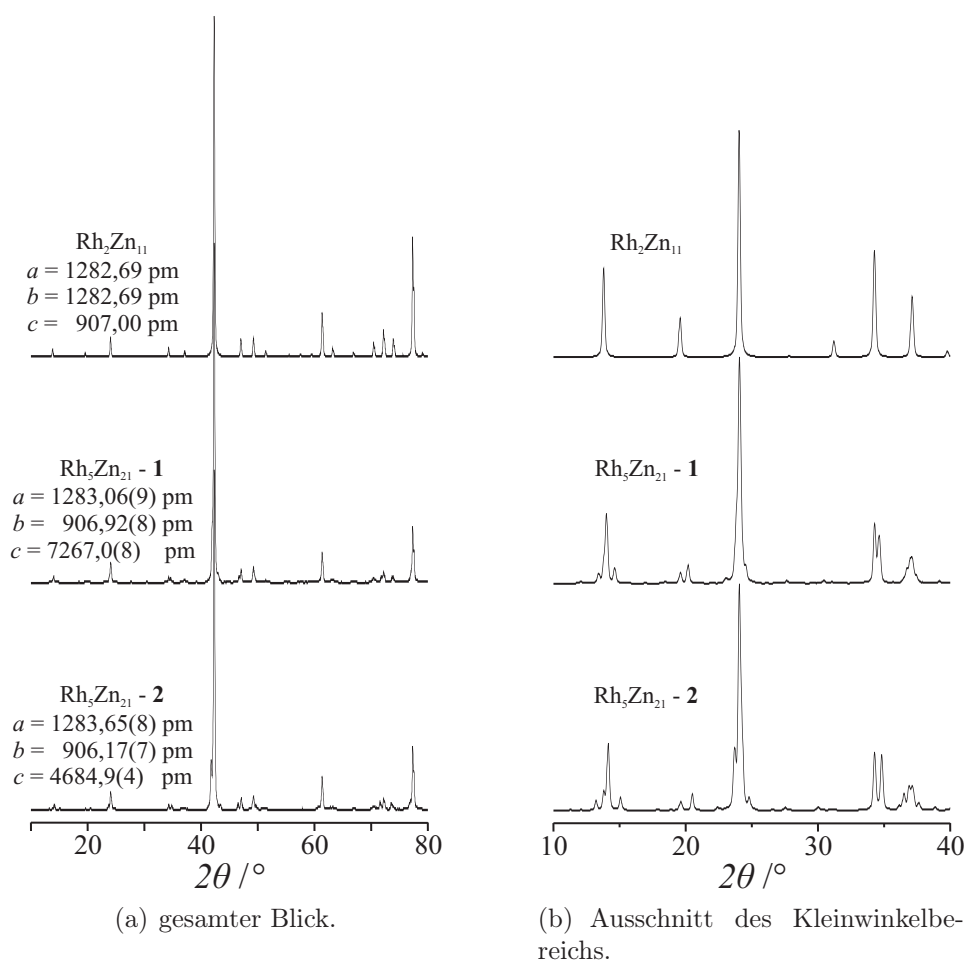


Abb. 3.4.: Berechnete Pulverdiffraktogramme von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ und der aufgeklärten orthorhombischen $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -Strukturen.

Tab. 3.4.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Rh₂₆Zn₁₂₁ und Rh₁₇Zn₇₈.

	Kristall 1	Kristall 2
Kristallherkunft (siehe Tab. 3.1)	sfrh09	mw15
<i>Kristallographische Daten</i>		
Summenformel	Rh _{25,9} Zn _{121,1}	Rh _{16,7} Zn _{78,3}
Rh-Stoffmengenanteil / %	Rh _{4,58} Zn _{21,42}	Rh _{4,58} Zn _{21,42}
Raumgruppe (N°)	17,6	17,6
Z	Cmce (64)	
Pearsonsymbol	4	
a / pm	oC588	oC380
b / pm	1283,06(10)	1283,65(11)
c / pm	906,92(8)	906,17(7)
β / °	7267,0(8)	4684,9(4)
V / 10 ⁶ pm ³	8456,2(13)	5449,5(7)
molare Masse / g·mol ⁻¹	10583,35	6838,64
ρ _{rö} / g·cm ⁻³	8,313	8,335
μ / mm ⁻¹	38,459	38,57
<i>Datensammlung</i>		
Kristallgröße / μm ³	55 × 55 × 90	35 × 35 × 115
Diffraktometer	IPDS II(STOE & Cie)	
Temperature / K	293(2)	
Strahlung	Mo-Kα	
Monochromator	Graphite	
Abstand Kristall-IP / mm	160	110
2θ _{max.} / °	14 ; 46 - 142 ; 0,5	104 ; 70 - 160 ; 0,5
φ ; ω _{min.} - ω _{max.} ; Δω / °	46,74	57,09
Erfasste Reflexe	-13 ≤ h ≤ 13 -8 ≤ k ≤ 9 -78 ≤ l ≤ 69	-16 ≤ h ≤ 14 -10 ≤ k ≤ 11 -55 ≤ l ≤ 61
Reflexenanzahl	9522	11338
<i>Datenreduktion</i>		
Programm	IPDS-Software/X-RED	
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE	
max. / min. Transmission	0,1911 / 0,0904	0,3090 / 0,1220
unabhängige Reflexe	2920	3391
R _{int.}	19,21	6,15
<i>Verfeinerung</i>		
Programm	SHELXS, XL-97	
verfeinert nach	F ₀ ²	
Reflexe I ₀ > 2σ(I ₀)	676	1038
Variablen	374	244
R(F)(I ₀ > 2σ(I ₀))	12,62	4,15
R(F)(all)	21,43	12,25
wR(F ²)(all)	41,18	13,74
Goodness of fit	0,893	0,76
Δρ _{max.} / 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	3,433	1,598
Δρ _{min.} / 10 ⁻⁶ e · pm ⁻³	-2,681	-1,572
Extinktionskoeffizient	0,000014(5)	0,000065(4)
$1/w = \sigma^2(F_o^2) + (0,1(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3)^2$		

Der Kristall **1** beschreibt die $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -**a** Variante. Sie kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmce$ (64) mit 588 Atomen in der Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 1283,06(10)$ pm, $b = 906,92(8)$ pm und $c = 7267,0(8)$ pm. Die Struktur ist aus 49 kristallographisch unabhängigen Lagen aufgebaut: $7 \times \text{Rh}$, $36 \times \text{Zn}$ und $6 \times \text{Rh/Zn}$. Die Daten der Kristallstruktur von $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ sind in der Tabelle 3.5 wiedergegeben. Die Atomlagen sind nach steigendem z -Parameter sortiert.

Die $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -**c** Variante, Kristall **2**, kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmce$ (64). Die Elementarzelle umfasst 380 Atome, welche sich aus der Besetzung von 32 kristallographisch unabhängigen Lagen ($4 \times \text{Rh}$, $23 \times \text{Zn}$ und $5 \times \text{Rh/Zn}$) ergeben. Sie hat folgende Maße: $a = 1283,65(11)$ pm, $b = 906,17(7)$ pm und $c = 4684,9(4)$ pm. Die kristallographischen Daten der Kristallstruktur von $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ sind der Tabelle 3.6 zu entnehmen.

Obwohl die Elementarzelle beider Varianten deutlich größer ist als die von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hier um modulierte Strukturen handeln. Zeichen dafür sind die Existenz gemischtbesetzter Lagen, obwohl die Ergebnisse mehrerer Rietveld-Verfeinerungen kein Anzeichen für ein Homogenitätsgebiet zeigen.

Tab. 3.5.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh₂₆Zn₁₂₁ (Kristall 1: siehe Tab. 3.4). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle A.8 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Rh01	4a	1	0	0	0	261(16)
Zn02	8d	1	0,1307(6)	0,5	0	470(20)
Zn03	8f	1	0	0,2797(9)	0,00788(11)	390(20)
M04	16g	0,41(5) *	0,1751(3)	0,3366(4)	0,02835(5)	274(17)
Zn05	16g	1	0,1164(4)	0,0445(7)	0,02857(7)	425(15)
Zn06	8f	1	0	0,2558(10)	0,04526(13)	440(20)
Zn07	16g	1	0,1237(4)	0,4597(7)	0,05959(7)	397(15)
M08	16g	0,54(5) *	0,1751(3)	0,1620(5)	0,06019(6)	319(19)
Zn09	8f	1	0	0,2108(9)	0,08151(11)	380(20)
Rh10	8f	1	0	0,4946(6)	0,08757(6)	258(13)
Zn11	16g	1	0,1759(4)	0,3474(6)	0,09288(8)	379(15)
Zn12	8f	1	0	0,3017(9)	0,11689(10)	319(19)
M13	8f	0,49(8) *	0	0,0155(8)	0,11750(9)	400(30)
Zn14	16g	1	0,1902(4)	0,1230(6)	0,11880(7)	353(15)
Zn15	16g	1	0,1776(4)	0,3553(6)	0,14183(8)	393(15)
M16	8f	0,33(7) *	0	0,4868(6)	0,14759(7)	250(20)
Zn17	8f	1	0	0,2015(9)	0,15038(10)	340(19)
Zn18	16g	1	0,1777(3)	0,1577(6)	0,17400(7)	276(13)
Zn19	16g	1	0,1322(4)	0,4755(6)	0,17497(7)	344(14)
Zn20	8f	1	0	0,2665(8)	0,18682(11)	315(18)
Rh21	16g	1	0,1726(2)	0,3334(3)	0,20566(5)	285(10)
Zn22	16g	1	0,1086(3)	0,0509(5)	0,20584(7)	298(13)
Zn23	8f	1	0	0,2649(8)	0,22428(10)	315(18)
Zn24	16g	1	0,1303(4)	0,4668(6)	0,23681(7)	343(14)
Zn25	16g	1	0,1775(3)	0,1595(5)	0,23725(7)	270(13)
Zn26	8f	1	0	0,2042(8)	0,26022(11)	322(19)
Rh27	8f	1	0	0,4887(5)	0,26385(7)	290(13)
Zn28	16g	1	0,1770(3)	0,3516(6)	0,27033(7)	326(14)
Zn29	16g	1	0,1904(3)	0,1193(5)	0,29387(8)	354(13)
Zn30	8f	1	0	0,3040(7)	0,29411(10)	261(15)
Zn31	8f	1	0	0,0135(7)	0,29428(11)	289(16)
Zn32	16g	1	0,1758(3)	0,3515(6)	0,31829(7)	336(14)
Rh33	8f	1	0	0,4896(5)	0,32438(6)	263(13)
Zn34	8f	1	0	0,2074(9)	0,32877(12)	370(20)
M35	16g	0,63(5) *	0,1770(3)	0,1591(5)	0,35130(6)	338(19)
Zn36	16g	1	0,1285(4)	0,4644(7)	0,35189(7)	393(15)
Zn37	8f	1	0	0,2583(8)	0,36554(11)	410(20)
Zn38	16g	1	0,1115(4)	0,0497(6)	0,38287(7)	360(15)
Rh39	16g	1	0,1736(3)	0,3343(4)	0,38296(5)	334(12)
Zn40	8f	1	0	0,2732(8)	0,40298(11)	314(18)
Zn41	16g	1	0,1317(4)	0,4845(7)	0,41281(7)	358(15)
Zn42	16g	1	0,1767(3)	0,1564(6)	0,41440(8)	348(14)
Zn43	8f	1	0	0,1979(8)	0,43838(11)	360(20)
Rh44	8f	1	0	0,4877(6)	0,44062(8)	386(15)
Zn45	16g	1	0,1817(4)	0,3633(6)	0,44505(8)	398(15)
Zn46	16g	1	0,1844(4)	0,1283(6)	0,46832(8)	412(15)
M47	8f	0,58(7) *	0	0,0150(7)	0,47086(8)	280(30)
Zn48	8f	1	0	0,3039(9)	0,47217(11)	360(20)
Zn49	16g	1	0,1756(3)	0,3444(6)	0,49641(8)	375(15)

* *Bes.*_{Zn}, *Bes.*_{Rh} = 1 - *Bes.*_{Zn}

Tab. 3.6.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh₁₇Zn₇₈ (Kristall **2**: siehe Tab. 3.4). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle A.9 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Rh01	4a	1	0	0	0	290(8)
Zn02	8f	1	0	0,2787(5)	0,01252(10)	383(9)
M03	16g	0.43(2) *	0,17541(17)	0,3342(2)	0,04372(4)	241(6)
Zn04	16g	1	0,1166(2)	0,0464(4)	0,04445(5)	346(7)
Zn05	8f	1	0	0,2557(6)	0,06994(11)	386(7)
Zn06	16g	1	0,1251(2)	0,4597(3)	0,09257(6)	341(6)
M07	16g	0.37(2) *	0,17676(18)	0,1610(2)	0,09325(5)	319(7)
Zn08	8f	1	0	0,2078(4)	0,12680(9)	334(8)
Rh09	8f	1	0	0,4926(3)	0,13563(6)	241(5)
Zn10	16g	1	0,1756(2)	0,3467(3)	0,14350(6)	319(6)
Zn11	8f	1	0	0,3030(3)	0,18128(10)	276(6)
M12	8f	0.29(3) *	0	0,0158(3)	0,18187(9)	284(9)
Zn13	16g	1	0,18992(16)	0,1200(2)	0,18285(7)	334(4)
Zn14	16g	1	0,1776(2)	0,3527(3)	0,21910(5)	332(6)
Rh15	8f	1	0	0,4875(3)	0,22827(5)	267(5)
Zn16	8f	1	0	0,2033(5)	0,23411(9)	350(9)
Zn17	16g	1	0,17670(19)	0,1590(3)	0,26957(5)	220(5)
Zn18	16g	1	0,1300(2)	0,4681(3)	0,27054(6)	323(6)
Zn19	8f	1	0	0,2618(4)	0,29026(9)	321(8)
Zn20	16g	1	0,11046(16)	0,0497(2)	0,31846(7)	320(4)
Rh21	16g	1	0,17365(11)	0,33245(15)	0,31862(5)	273(3)
Zn22	8f	1	0	0,2721(4)	0,34887(8)	303(8)
Zn23	16g	1	0,1307(3)	0,4798(3)	0,36493(6)	370(7)
Zn24	16g	1	0,1772(2)	0,1593(3)	0,36779(6)	304(6)
Zn25	8f	1	0	0,1986(4)	0,40451(8)	288(8)
M26	8f	0.32(4) *	0	0,4849(3)	0,40882(6)	255(9)
Zn27	16g	1	0,1802(2)	0,3609(3)	0,41539(6)	379(7)
Zn28	16g	1	0,1859(2)	0,1290(4)	0,45101(6)	361(7)
M29	8f	0.52(5) *	0	0,0157(4)	0,45475(6)	265(12)
Zn30	8f	1	0	0,3046(5)	0,45633(8)	307(9)
Zn31	16g	1	0,1768(2)	0,3441(3)	0,49457(6)	303(6)
Zn32	8d	1	0,1325(4)	0	0,5	370(9)

* $Bes_{\text{Zn}}, Bes_{\text{Rh}} = 1 - Bes_{\text{Zn}}$

3.4. Phasenbeziehung und Strukturbeschreibung

Beide aufgeklärten $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -Strukturvarianten wurden als Überstrukturen der β -Messing-Struktur, bzw. Wolfram-Struktur und nicht der γ -Messing-Struktur beschrieben, wie zunächst angenommen. Letztere ist selbst eine Überstruktur der kubisch innen-zentrierten W-Struktur und zwar eine $3 \cdot a_\beta \times 3 \cdot a_\beta \times 3 \cdot a_\beta$ -Überstruktur. Abbildung 3.5 zeigt den Symmetrieabbau vom W-Strukturtyp zum Strukturtyp des γ -Messings.

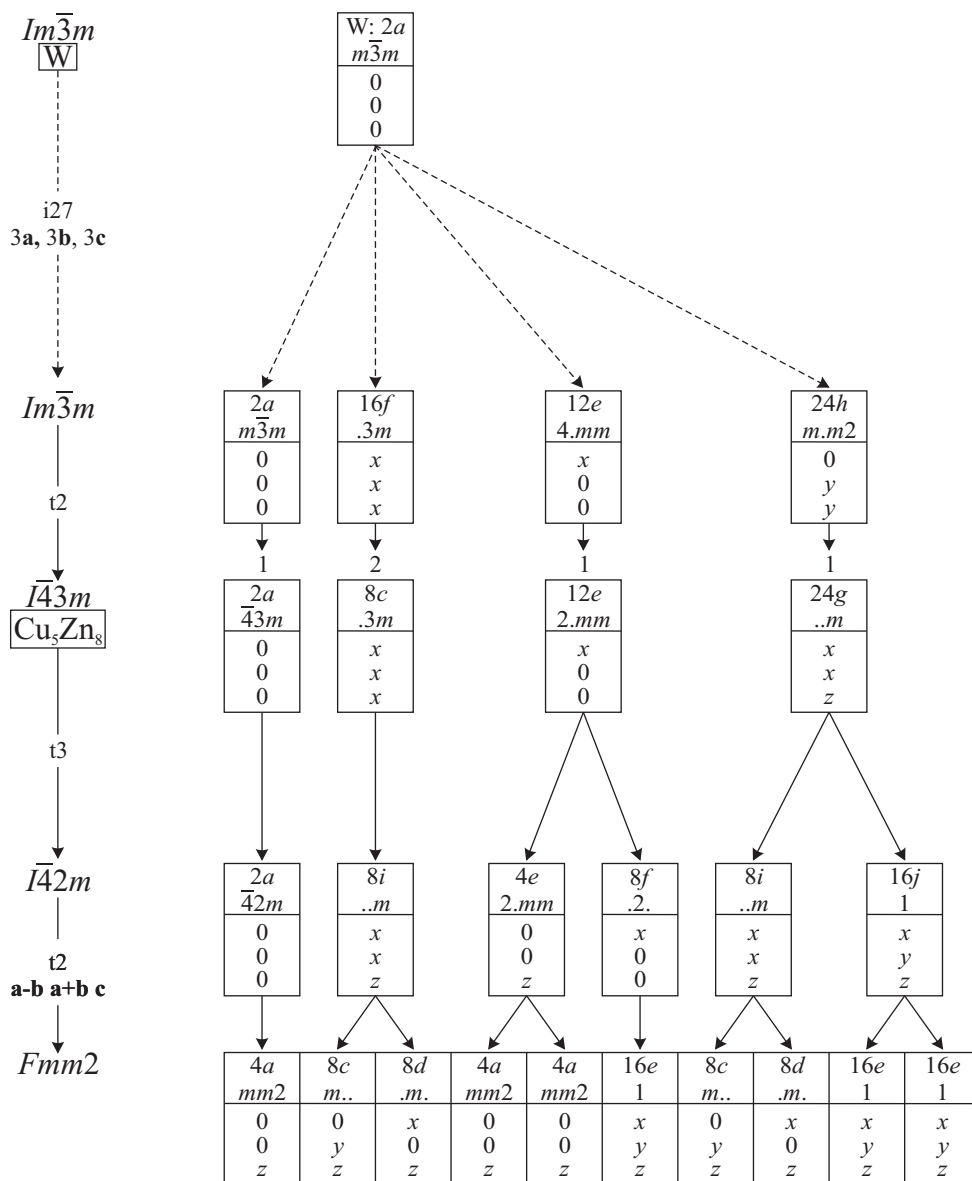


Abb. 3.5.: Bärnighausen-Stammbaum: Symmetrieabbau vom W- zum γ -Messing-Strukturtyp und dann zur orthorhombischen Struktur.

Typisches Merkmal dieser Struktur ist das fehlende Atom im Zellenursprung bzw. im Mittelpunkt der Zelle, welches die Anordnung IT, OT, OH, CO ermöglicht. Die $2a$ -Lage ist wie erwähnt unbesetzt, beide $8c$ bilden die Tetraeder, die $12e$ das Oktaeder und die $24g$ das Kuboktaeder. Der γ -Cluster befindet sich zweimal in der Elementarzelle und besteht im Falle von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ aus einem IT aus Zink, einem OT aus Rhodium, sowie einem OH und einem CO, beide jeweils aus Zink (siehe Abb. 3.6 oben). Durch weiteren Symmetrieabbau wurde die orthorhombische äquivalente Zelle der γ -Messing-Struktur entwickelt (siehe Abb. 3.5). Dies vereinfacht den Vergleich mit den verschiedenen $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -Strukturvarianten. $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ wird in der Raumgruppe $Fmm2$ mit $a = 1286$ pm, $b = 1286$ pm, $c = 909$ pm beschrieben. In dieser Darstellung befinden sich die Cluster im Zellenursprung und zentriert auf den Flächen der Elementarzelle.

Die Phasen $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ kristallisieren beide in der Raumgruppe $Cmce$ und sind zwei Beispiele für eine $3\sqrt{2}\cdot a_\beta \times 3\cdot a_\beta \times p\sqrt{2}\cdot a_\beta$ -Überstruktur des Wolfram-Strukturtyps, mit $p = 17$ bzw. 11. Die Abbildung 3.7 zeigt einen Bärnighausen-Stammbaum, welcher den Symmetrieabbau zwischen den Raumgruppentypen $Im\bar{3}m$ und $Cmce$ und die Änderung bzw. Vergrößerung der Elementarzelle darstellt.

Die Entwicklung der Atomkoordinaten durch den Symmetrieabbau, für die Phase $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ ($p = 17$), liefert 52 kristallographisch unabhängige Lagen. Die Kristallstrukturanalyse bringt aber nur 49 Lagen ans Licht. Die drei fehlenden Atome sitzen bei regelmäßigem Abstand auf $8f$ -Positionen. Diese Lagen sind die Zentren der γ -Messing-ähnlichen Cluster, welche in Abb. 3.6 unten dargestellt sind. Wie zuvor bereits im Abschnitt 2.3-Kristallstruktur angesprochen, sind die Lagen, welche das innere Tetraeder und das Kuboktaeder bilden, mit Zink voll besetzt. Die äußeren Tetraeder-Positionen sind teils mit Rh, teils mit Rh/Zn besetzt, die Oktaeder-Positionen teils mit Zn, teils mit Zn/Rh besetzt. Die Struktur lässt sich in drei kristallographisch unterschiedliche Cluster zerlegen: Cluster **1** um $z = 0,028(1)$ hat die Summenformel $\text{Rh}_{4,52}\text{Zn}_{21,48}$, **2** um $z = 0,205(1)$ $\text{Rh}_4\text{Zn}_{22}$ und **3** um $z = 0,383(1)$ $\text{Rh}_{4,92}\text{Zn}_{21,08}$. Die Cluster **1** sind entweder (zentriert auf den Zellenursprung und die (bc)-Flächen) über eine Ecke des OTs im Zellenursprung und über eine dreieckige Fläche, welche das OH mit dem CO des

nächsten Cluster **1** verbindet, untereinander kondensiert, oder aber über ein Zn-Atom des Kuboktaeders, zentriert auf den Zellkanten. Atome der Cluster **2** und **3** sind über interatomare Kontakte miteinander verknüpft. Jedes Cluster befindet sich acht mal in der Elementarzelle, gezeigt sind nur jeweils die vier Cluster in $x=0$. Die Cluster in $x=\frac{1}{2}$ sind über eine Versetzung um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ aufgebaut.

Für $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ ($p=11$) sind 32 der 34 vorausgesagten Lagen besetzt. Beide fehlenden Atome sitzen in $0 \frac{1}{3} 0,044(1)$ und $0 \frac{1}{3} 0,319(1)$ und sind jeweils von einem γ -Messing Cluster umgeben (siehe Abb. 3.6 Mitte). Wie in der Struktur von $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ sind alle IT- und CO-Lagen von Zn besetzt, die OT-Lagen von Rh bzw. Rh/Zn und die OH-Lagen von Zn bzw. Zn/Rh. Der Cluster **1** um $z=0,044(1)$ besteht aus 4,56 Rh und 21,44 Zn, **2** um $z=0,319(1)$ aus 4,29 Rh und 21,71 Zn. Die Cluster **1** kondensieren wie die von $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ miteinander. Die Cluster **2** halten interatomaren Abstand zu **1**.

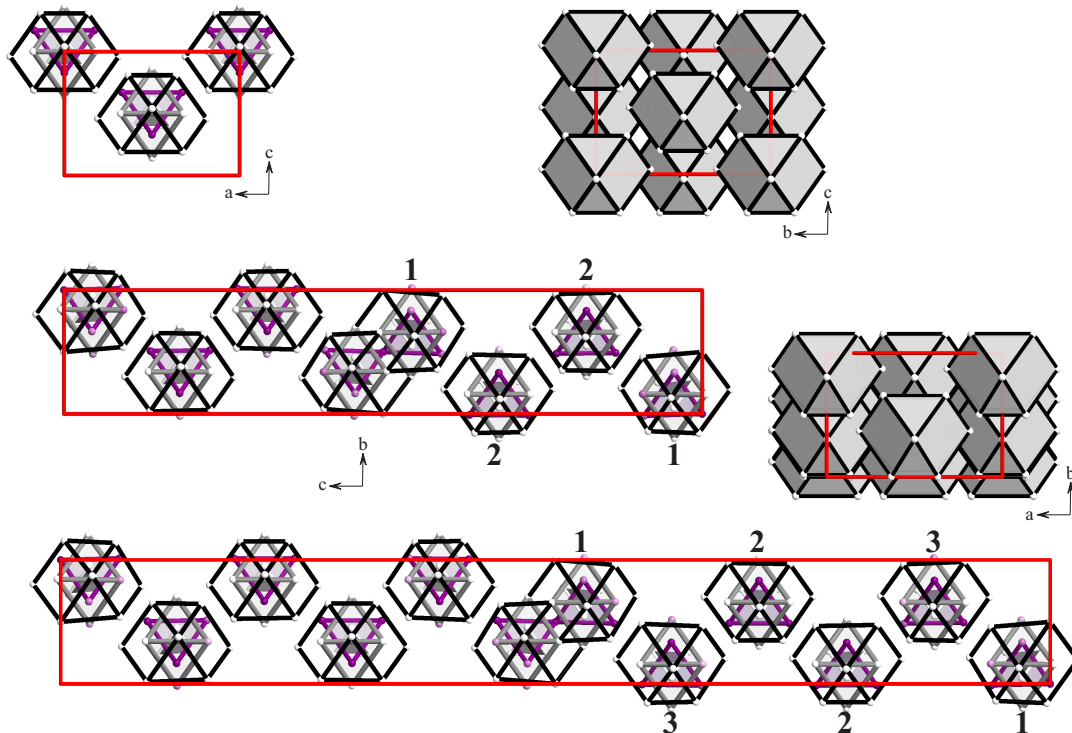


Abb. 3.6.: Darstellung von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ (oben), $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ (Mitte) und $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ (unten) in γ -Cluster entlang der orthorhombischen c -Richtung. Dargestellt ist nur die Umgebung um $x=0$.

In Abbildung 3.8 sind die Strukturen von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ [30] (in orthorhombischer Darstellung), $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ und $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ als pentagonal antiprismatische Säulen dargestellt. Die Säulen kondensieren über Fünfeck-Eckpunkte oder -Kanten mit ihren direkten Nachbarn um $x=0$ und über einen interatomaren Abstand mit den Säulen um $x=\frac{1}{2}$, welche durch eine Versetzung um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ aufgebaut sind.

Wie schon im Abschnitt III.2.4.1 beschrieben, besteht die pentagonal antiprismatische Säule der γ -Messing Struktur aus RhZn_4 , aus nicht zentrierten Rh_2Zn_3 - und aus - von einem Zn-Atom zentrierten - Zn_5 -Fünfecken. Die RhZn_4 -Pentagone sind jeweils von einem Zn-Atom überdacht. Die Säulen sind im Abstand a translationsperiodisch angeordnet (siehe Abb. 3.8 oben).

$\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ (Mitte) und $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ (unten) lassen sich ebenfalls in pentagonal antiprismatische Säulen zerlegen. Diese Säulen bestehen aus Rh_2MZn_2 , RhM_2Zn_2 , Rh_2Zn_3 , M_3Zn_2 , RhZn_4 , MZn_4 und Zn_5 -Fünfecken und sind ausnahmslos mit Zn-Atomen gefüllt. Die Säulen sind im Abstand c translationsperiodisch angeordnet.

Für $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ (Abb. 3.8 unten) gibt es drei zentrierende Zn-Atome weniger als Pentagone; für $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ (Abb. 3.8 Mitte) gibt es zwei weniger. Diese formalen Leerstellen beziehen sich auf das Zentrum jedes Clusters, welches nicht besetzt ist. Die Atome in der Säule können sich deshalb neu organisieren und den Platz optimal ausnützen. Das zentrierende Zn-Atom entfernt sich von seinem Bezugsfünfeck mit der Rh-Konzentration in diesem Fünfeck, d.h. Rh_2Zn_3 , $\text{Rh}_2(\text{Zn/Rh})\text{Zn}_2$ und $(\text{Rh/Zn})_2(\text{Zn/Rh})\text{Zn}_2$ sind weder zentriert noch überdacht, $(\text{Rh/Zn})(\text{Zn/Rh})_2\text{Zn}_2$, $\text{Rh}(\text{Zn/Rh})_2\text{Zn}_2$, RhZn_4 und $(\text{Rh/Zn})\text{Zn}_4$ sind überdacht und $(\text{Zn/Rh})\text{Zn}_4$ und Zn_5 sind zentriert.

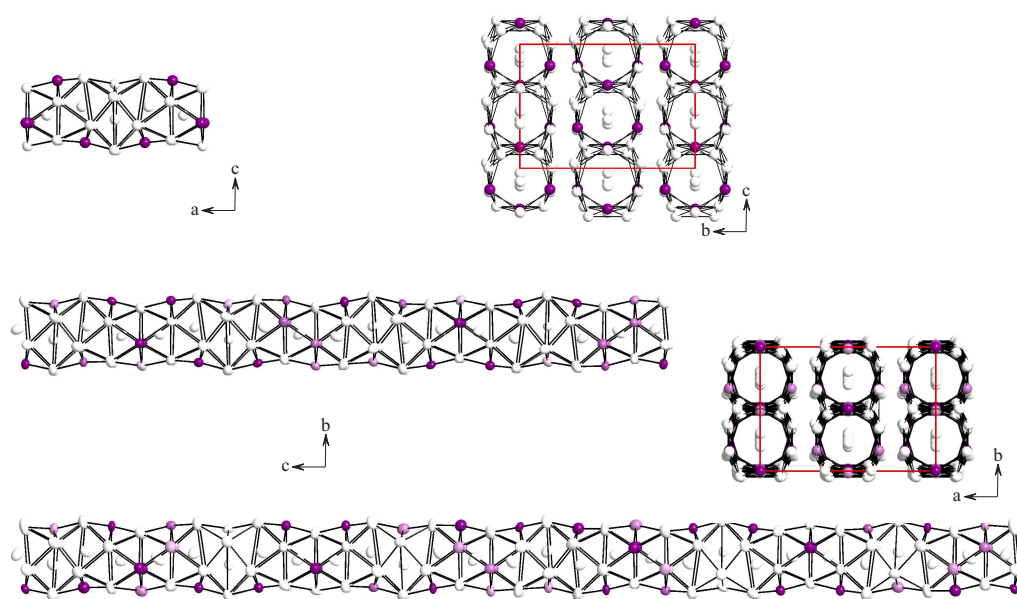


Abb. 3.8.: Darstellung von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ (oben), $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ (Mitte) und $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ (unten) in pentagonal antiprismatischen Säulen entlang der orthorhombischen \vec{c} -Richtung. Dargestellt sind die Säulen um $x = 0$ und $y < \frac{1}{2}$. Die Anordnung der Säulen in der Elementarzelle wird rechts im Bild dargestellt (oben: $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, unten: $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ bzw. $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$).

3.5. Zusammenfassung

Die Struktur der in der Literatur bislang als $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ bekannten Phase wurde aufgeklärt. Es handelt sich nicht um eine einzelne Phase, sondern um ein Bouquet von strukturell eng verwandten Phasen. Die auf den ersten Blick als Überstrukturen vom γ -Messing-Strukturtyp erscheinenden Phasen sind tatsächlich Überstrukturen des W-Strukturtyps. Zwei Varianten konnten strukturell aufgeklärt werden. Beide kristallisieren orthorhombisch in der $Cmce$ -Raumgruppe mit folgenden Gitterparametern: $3 \cdot a_\beta \sqrt{2} \times 3a_\beta \times p \cdot a_\beta \sqrt{2}$ mit $p = 17$ für $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $p = 11$ für $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$. Die Elementarzelle enthält 588 bzw. 380 Atome. Obwohl keine direkte Beziehung zwischen der γ -Messing-Struktur und den Strukturen von $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ und $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ existiert, lassen sich beide orthorhombischen Strukturen in γ -Cluster bzw. pentagonal antiprismatischen Säulen beschreiben, welche Strukturmerkmale der γ -Messing-Struktur sind.

Thermoanalytischen Untersuchungen nach schmelzen $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ bei Temperaturen von 1265 K bis zu 1280 K, nur etwa 30 bis 40 K über dem Schmelzpunkt von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ (1237 K). Die Schmelztemperatur scheint vom Stoffmengenverhältnis abhängig zu sein. Bei tiefen Temperaturen bildet sich $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$.

4 RhZn₃

Die Titelfase, deren Struktur bisher unbekannt war, gehört zum Gebiet $\frac{1}{4} \leq x_{\text{Rh}} \leq \frac{1}{2}$, in dem drei Phasen zu finden sind. Die einzige bis jetzt bekannte und publizierte Verbindung ist RhZn (*cP*2, $x_{\text{Rh}} = 0,5$). [30] Daten zu dieser Kristallstruktur befinden sich in Anhang A.5. Die zweite Phase dieses Gebiets, mit $x_{\text{Rh}} = 0,25$, ist RhZn₃. Sie kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *I*4/*mmm* mit 16 Atomen in der Elementarzelle, isotyp zu RuZn₃ [62] bzw. ZrAl₃. [63] Thermische Analysen der Phase RhZn₃ zeigen eine Phasenumwandlung bei 1335 K, kurz vor der Schmelze (ca. 1380 K). Die dritte und bisher letzte Phase dieses Bereichs befindet sich zwischen den zwei bereits erwähnten Phasen bei $x_{\text{Rh}} \approx 0,33$. Die Aufklärung der Kristallstruktur dieser Verbindung hätte den zeitlichen Rahmen dieses Dissertationsprojektes gesprengt. Thermoanalytischen Untersuchungen nach schmilzt „RhZn₂“ bei 1378 K.

Über die Kristallstruktur von RhZn₃ und eine mögliche Phasenbeziehung zu „RhZn₂“ wird berichtet. Die Homogenitätsgebiete der drei Phasen wurden bearbeitet.

4.1. Probenherstellung

Die Verbindungen RhZn₃, „RhZn₂“ und RhZn wurden der allgemeinen Arbeitsvorschrift entsprechend direkt aus den Elementen synthetisiert. Um die Probe einphasig herzustellen, sollte die Einwaage genau dem Stoffmengenverhältnis entsprechen.

- RhZn₃ kann zwischen 700 und 1330 K hergestellt werden. Es gelang jedoch nicht Einkristalle zu züchten, auch nicht nach Aufschmelzen der Legierung bei Temperaturen über 1350 K, gefolgt von einer thermischen Nachbehandlung.
- Die Phase „RhZn₂“ wurde bei niedriger wie hoher Temperatur hergestellt.
- Die Herstellung der Verbindung RhZn zeigte keine thermische Einschränkung.

Als klar wurde, dass es nicht möglich war, Einkristalle der Phase RhZn_3 zu bekommen, und dass die Pulverdiffraktogramme der Proben, welche bei Temperaturen über 1000 K synthetisiert wurden, sich schwer indizieren ließen, wurden die RhZn_3 -Proben bei 723 K über mehrere Wochen hergestellt.

Zur Übersicht ist die Synthese aller Proben im Bereich $0,23 < x_{\text{Rh}} < 0,51$ in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1.: Probenherstellung von RhZn_3 , „ RhZn_2 “ und RhZn .

Präparat	$x_{\text{Rh}} / \%$	$m_{\text{Rh}} / \text{mg}$	$m_{\text{Zn}} / \text{mg}$	Temperaturprofil		Phase(n)
ca109	30,0	121,23	179,74	1373 K (1 d)	873 K (5 d)	RhZn_3 + „ RhZn_2 “
ca117	28,0	187,43	306,17	1373 K (2 h)	873 K (6 d) *	RhZn_3 + „ RhZn_2 “
ca118	30,0	202,50	300,29	1373 K (2 h)	873 K (30 d) *	RhZn_3 + „ RhZn_2 “
ca119	32,0	215,09	290,19	1373 K (2 h)	873 K (30 d) *	„ RhZn_2 “
ca123	25,0	174,48	332,50	1373 K (10 h)	873 K (30 d) *	RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
ca124	27,0	182,45	313,62	1373 K (10 h)	873 K (30 d) *	RhZn_3 + „ RhZn_2 “
ca125	35,0	228,00	268,67	1373 K (10 h)	873 K (30 d) *	„ RhZn_2 “ + RhZn
sfrh10	24,0	166,56	335,14	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
sfrh11	25,0	171,79	327,47	1373 K (1 d)	1023 K (14 d) *	RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
mw15	25,0	68,80	131,14	1273 K (1 h)	1123 K (14 d) *	RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
mw16	27,0	73,64	126,46	1273 K (1 h)	1123 K (15 d) *	RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
mw19	28,0	75,90	124,00	1173 K (2 h)		RhZn_3
mw20	30,0	81,50	120,80	1173 K (2 h) *		RhZn_3 + „ RhZn_2 “
mw21	28,0	76,24	124,58	1223 K (1 d)		RhZn_3
kb01	25,0	66,78	127,27	773 K (7 d)		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
kb02	24,1	65,08	130,40	773 K (7 d)		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
kb03	26,1	72,50	130,70	773 K (7 d)		RhZn_3 + „ RhZn_2 “
kb04	24,0	66,43	133,84	773 K (7 d)		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
kb05	24,9	68,08	130,69	773 K (7 d)		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
kb06	26,0	71,70	129,92	773 K (7 d)		RhZn_3 + „ RhZn_2 “
kb08	25,0	122,33	233,60	1223 K (10 h)	873 K (10 d) *	RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
kb09	27,0	81,29	139,65	1223 K (10 h)	873 K (10 d) *	RhZn_3 + „ RhZn_2 “
kb10	25,0	120,40	229,60	888 K (4 d)	673 K (10 d) *	RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
dx01	51,0	317,82	194,03	723 K (7 d) *		RhZn + Rh
dx02	25,0	171,85	327,64	723 K (7 d) *		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
dx08	25,0	66,10	126,10	1273 K (1 h)	1123 K (20 d) *	RhZn_3 + „ RhZn_2 “
dx12	25,1	68,81	130,30	1273 K (1 h)	1148 K (14 d) *	RhZn_3 + „ RhZn_2 “
dx13	24,1	65,31	130,95	773 K (1 d) *		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
dx14	25,0	66,98	127,44	773 K (1 d) *		RhZn_3
dx15	26,0	69,66	126,05	773 K (1 d) *		RhZn_3 + „ RhZn_2 “
ca513	25,0	352,36	671,67	773 K (1 d) *		RhZn_3
ca514	25,0	175,28	334,07	723 K (14 d) *		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
camk20	50,0	305,82	194,33	923 K (10 d) *		RhZn
camk29	25,0	338,88	645,58	723 K (14 d) *		RhZn_3 + $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$
camk30	50,3	307,39	193,05	723 K (14 d) *		RhZn + Rh
camk46	27,2	112,97	192,06	723 K (15 d) *		RhZn_3 + „ RhZn_2 “

* Diese Proben wurden anschließend abgeschreckt.

4.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

Die Verbindung RhZn koexistiert mit „RhZn₂“ auf der Zn-reicheren Seite und mit Zink angereichertem Rhodium auf der Zn-ärmeren Seite. Sie zeigt keine röntgenographisch nachweisbare Phasenbreite. Die Grenze der thermischen Stabilität der Phase konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Die Probe zeigt bis ca. 1750 K keine Zeichen von Schmelze oder Phasenumwandlung. Die Analyse wurde vorerst mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (DSC) bei Temperaturen von bis zu 1450 K ohne Erfolg durchgeführt. Um die DSC nicht zu beschädigen, und um die Analyse bei höherer Temperatur durchführen zu können, wurde das zur Tablette gepresste Pulver in eine kleine Ampulle eingefüllt, welche evakuiert und zugeschmolzen wurde. Diese kleine Ampulle wurde in eine größere Ampulle überführt, die Ampulle evakuiert, zugeschmolzen und bei gemessenen 1450 K in einen Ofen gelegt. Nach wenigen Minuten wurde die Probe abgeschreckt. Behielt die Probe die Form einer Tablette, wurde die Temperatur um 50 K erhöht und die Prozedur wiederholt. Bei einer Temperatur von 1750 K wurde die Analyse abgebrochen, nachdem die Quarzglasampulle Zeichen von Porosität zeigte.

Die Phase „RhZn₂“ koexistiert mit RhZn und RhZn₃. Abbildung 4.1 zeigt, dass die Probe phasenrein hergestellt werden konnte. Es sind keine Reflexe der Nachbarphasen zu sehen. Eine genauere Analyse der Phasenbreite war nicht möglich, da die Kristallstruktur der Phase nicht bekannt ist. „RhZn₂“ schmilzt kongruent bei 1378 K.

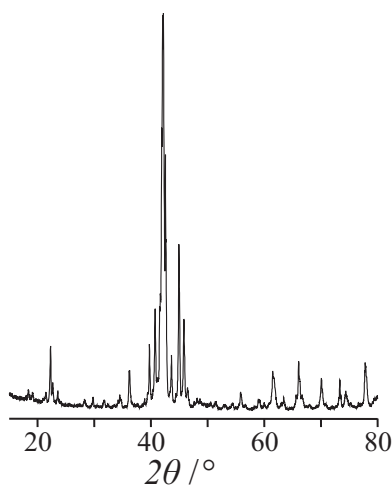


Abb. 4.1.: Röntgenpulverdiffraktogramme von „RhZn₂“ (ca119)

Die dritte und zinkreichste Phase dieses Gebiets koexistiert mit $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ und mit „ RhZn_2 “. Die Verbindung konnte phasenrein hergestellt werden. (siehe Abb. 4.2) Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mehrerer Pulverproben, aufgelistet in Tabelle 4.2, weisen darauf hin, dass die Gitterparameter von RhZn_3 keine einheitliche Variation zeigen. Die Schwierigkeit, die Proben phasenrein zu bekommen, sowie die Ergebnisse mehrerer Rietveld-Verfeinerungen zeigen, dass es sich hier um eine Strichphase handelt. Thermoanalytische Untersuchungen zeigen eine Phasenumwandlung bei 1335 K, bevor die Phase bei ca. 1380 K schmilzt (siehe Abb. 4.3). Der Versuch, die Hochtemperaturphase zu identifizieren, scheiterte, wie Abbildung 4.4 verdeutlicht. Zu sehen ist nur eine Verbreiterung der Peaks. Der Befund, dass das zweite thermische Ereignis von RhZn_3 bei der gleichen Temperatur registriert wird wie der Schmelzpunkt von „ RhZn_2 “, legt nahe, dass RhZn_3 bei 1355 K inkongruent schmilzt und das dabei entstehende „ RhZn_2 “ schließlich bei 1380 K schmilzt.

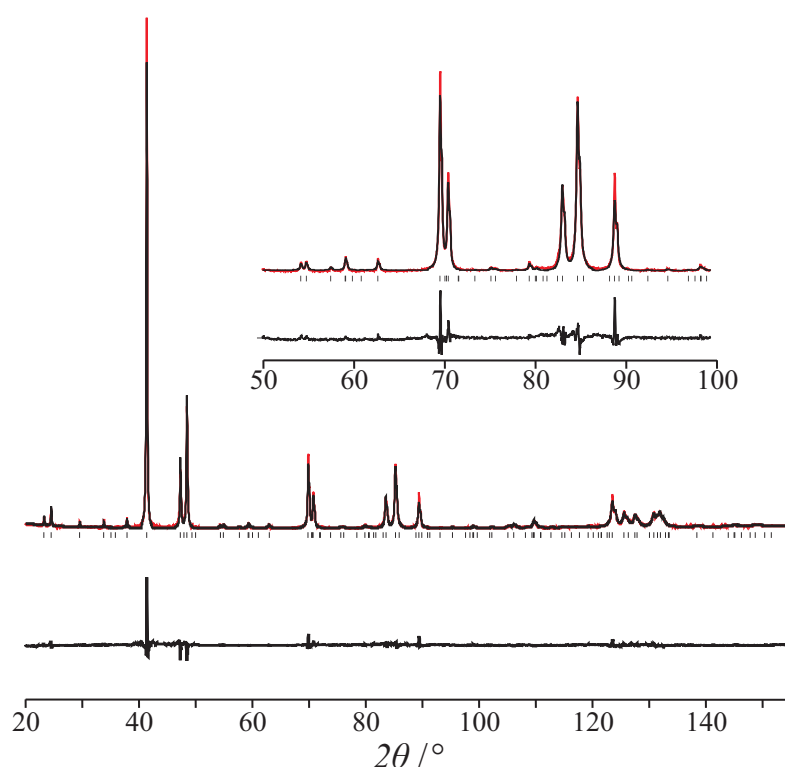


Abb. 4.2.: Gemessenes (rot) bzw. berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm von RhZn_3 (ca513), (oben), Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (unten) und die Reflexlage (Mitte). Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 50° und 100° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt. Detaillierte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tab. 4.2 gegeben.

Tab. 4.2.: Gitterparameter der RhZn₃ Phase mit koexistierenden Phasen.

x_{Rh} / %	25,0	25,0	25,0	25,0	26,1
Probe	kb10	ca514	ca513	dx14	kb03
a / pm	377,51(1)	377,639(9)	377,734(9)	377,791(9)	377,72(5)
c / pm	1545,97(7)	1546,13(5)	1546,00(4)	1545,77(5)	1546,2(2)
RhZn ₃ V / 10 ⁶ pm ³	220,612	220,496	220,588	220,622	220,592
R_B / %	5,596	4,001	5,017	3,447	4,937
w / %	< 100	< 100	100	100	< 100
R_P / %	12,009	13,377	11,844	9,807	13,277
R_{wP} / %	15,835	17,011	15,921	14,150	20,318

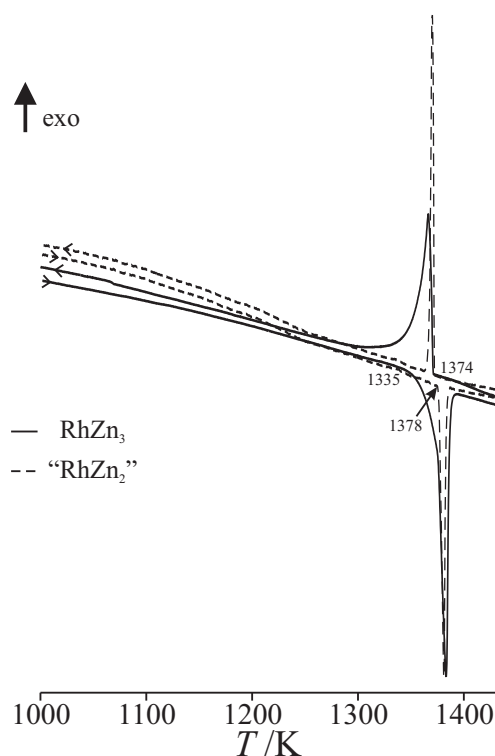
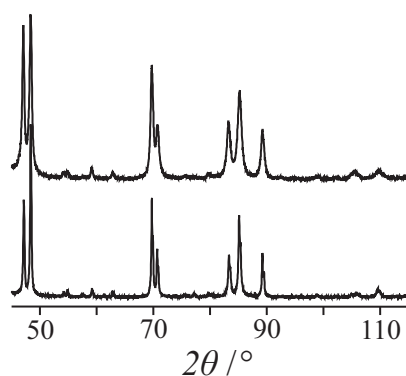
Abb. 4.3.: Thermogramme von RhZn₃ (ca513) und „RhZn₂“ (ca125).

Abb. 4.4.: Pulverdiffraktogramme von ca514. Unten: Die Probe wurde bei 723 K getempert. Oben: Die Probe wurde aufgeschmolzen und bei 1380 K nachbehandelt.

4.3. Kristallstruktur von RhZn₃

Im Falle des RhZn₃ erfolgte die Verfeinerung der Kristallstrukturdaten an Laborpulverdaten. Als Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung wurden die Einkristallstrukturdaten des bereits bekannten RuZn₃ verwendet. [62] Die Gitterparameter, sowie Positions- und isotrope Auslenkungsparameter der kristallographisch unabhängigen Lagen wurden verfeinert. Alle Besetzungsfaktoren wurden verfeinert. Auf Grund geringer Abweichungen bei den Ergebnissen (0,99(2) - 1,02(2)) wurden alle Werte auf *eins* fixiert, einem voll ausgeordneten Strukturmodell entsprechend. Auf Grund der geringen Anzahl der Reflexe im Pulver **2**, wurden die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} für alle Zink-Atome global verfeinert. Die Daten der Strukturbestimmung sind Tabelle 4.3 zu entnehmen.

Tab. 4.3.: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von RhZn₃.

	Pulver 1	Pulver 2
Präparat (siehe Tab. 4.1)	ca513a	dx14
<i>Kristallographische Daten</i>		
Summenformel	RhZn ₃	
Rh-Stoffmengenanteil / %	25,00	
Raumgruppe (N ^o)	I4/mmm (139)	
Z	4	
Pearsonsymbol	tI16	
a / pm	377,749(7)	377,79(1)
c / pm	1545,91(4)	1545,77(5)
Volumen / 10 ⁶ pm ³	220,59(1)	220,62(1)
molare Masse / g·mol ⁻¹	299,08	
ρ _{rö} / g·cm ⁻³	8,392	
<i>Datensammlung</i>		
Diffraktometer	X'Pert (Philips)	
Temperatur / K	293(2)	
Strahlung	Cu–Kα	
Monochromator	Graphit	
2θ _{min.} – 2θ _{max.} ; Δ2θ / °	10 - 155 ; 0,03	10 - 90 ; 0,03
Anzahl der Reflexe	194	88
<i>Verfeinerung</i>		
Programm	X'Pert Plus (Philips)	
verfeinert nach	Pseudo-Voigt	
Untergrundkorrektur	Polynomfunktion sechsten Grades	
Variable	23	20
Nullverschiebung / °	0,293(1)	0,318(1)
R _B / %	3,229	3,695
R _P / %	9,697	9,899
R _{wP} / %	14,267	14,276

RhZn₃ kristallisiert tetragonal in einer $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps in der Raumgruppe $I4/mmm$. Die Gitterparameter dieser Überstruktur betragen $a = 377,749(7)$ pm und $c = 1545,91(4)$ pm und ergeben ein c/a -Verhältnis von 4,09(3). Die 16 Atome in der Elementarzelle ($tI16$) liegen auf vier kristallographisch unabhängigen Atomlagen, welche durch die Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen dem Cu- und dem ZrAl₃-Strukturtyp (siehe Abb. IV.4.8) berechnet werden können. Im Ergebnis liefert der Symmetrieabbau von $Fm\bar{3}m$ zu $I4/mmm$ einen neuen freien Parameter, und zwar den z -Parameter der $4e$ -Lagen. Die Atome Rh und Zn3 sind deshalb aus der idealen Position $\frac{1}{8}$ herausgerückt und zwar entgegengesetzt entlang der \vec{c} -Achse. Auf Grund dessen wird der c -Parameter größer und der a -Parameter kleiner als in einer idealisierten kubischen Struktur ($c/a = 4$), was das c/a -Verhältnis von 4,09(3) erklärt. Details über die kristallographisch unabhängigen Lagen sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben.

Tab. 4.4.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für RhZn₃ (Pulver **1** und Pulver **2**).

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U_{iso}
Rh	4e	1	0	0	0,1218(3)	172(4)
		1	0	0	0,1220(3)	180(9)
Zn1	4c	1	0	0,5	0	196(7)
		1	0	0,5	0	220(6)
Zn2	4d	1	0	0,5	0,25	200(6)
		1	0	0,5	0,25	220(6)
Zn3	4e	1	0,5	0,5	0,1276(4)	195(6)
		1	0,5	0,5	0,1285(4)	220(6)

Das Rh-Atom ist von zwölf Zn-Atomen kuboktaedrisch umgeben (siehe Abb. 4.5(a)). Der Kuboktaeder ist leicht verzerrt, das Rh-Atom steht näher an der (Zn1)₄-Fläche (Abstand Rh-Zn1 = 267,260(4) pm) als an der (Zn2)₄-Fläche (Rh-Zn2 = 273,795(4) pm) und außerhalb der (Zn3)₄-Ebene. Die interatomaren Abstände innerhalb des Polyeders sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die drei Zn-Atome sind ebenfalls kuboktaedrisch, aber von 4 Rh- und 8 Zn-Atomen umgeben (siehe Abb. 4.5).

Der verzerrte Rh@Zn₁₂-Kuboktaeder kann mit den Kuboktaedern der AuCu₃-Struktur [64] verglichen werden. In letzterer ist die Minoritätskomponente ebenfalls zwölfmal von der Majoritätskomponente umgeben. Es gibt zwar keine direkte symmetrische Be-

ziehung zwischen den Strukturen vom AuCu₃- und ZrAl₃-Typ, jedoch entspricht letztere einer AABB-Antiphasendomänen-Struktur, welche sich durch eine Verschiebung um $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ parallel zu (0 0 1) nach jedem zweiten kubische Elementarzelle bildet (siehe Abb. 4.6). Die Kuboktaeder kondensieren, parallel zu (1 1 0), über viereckige Flächen zu Schichten. Eine detailliertere Beschreibung dieser Struktur erfolgt in Teil IV, Kapitel 4-RuZn₃.

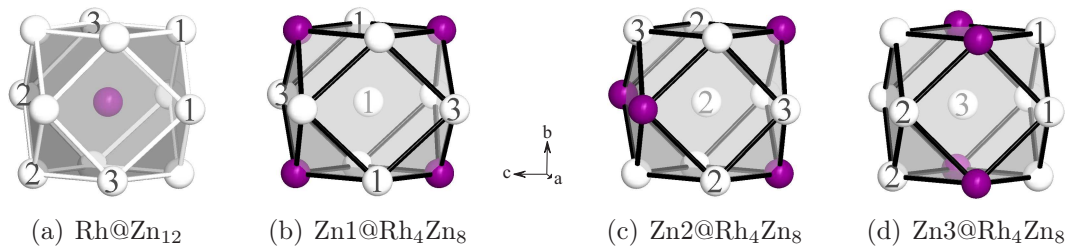


Abb. 4.5.: Koordinationspolyeder der vier kristallographisch unterschiedlichen Atome in RhZn₃.

Tab. 4.5.: Interatomare Abstände (in pm) kleiner als 300 pm für RhZn₃.

Rh - Zn3	266,676(4)	4×	Zn2 - Zn3	267,109(4)	4×
- Zn1	267,260(4)	4×	- Zn2	267,364(4)	4×
- Zn2	273,795(4)	4×	- Rh	273,795(4)	4×
Zn1 - Zn1	266,675(4)	4×	Zn3 - Zn2	267,260(4)	4×
- Rh	267,109(4)	4×	- Rh	267,364(4)	4×
- Zn3	273,090(4)	4×	- Zn1	273,090(4)	4×

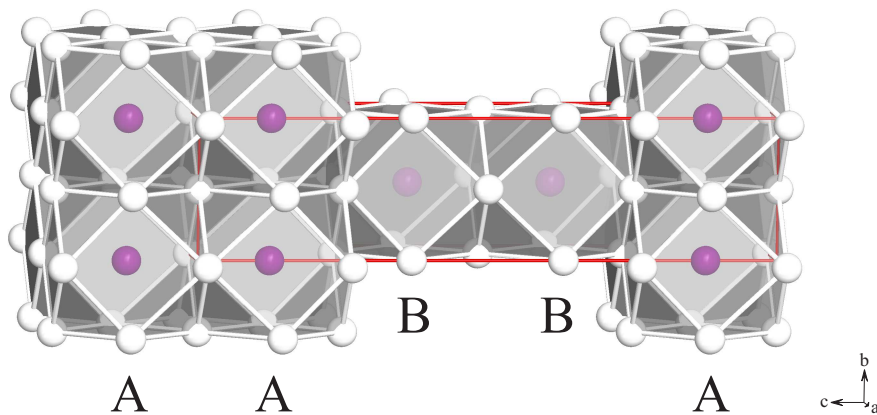


Abb. 4.6.: AABB-Anordnung der Rh@Zn₁₂-Kuboktaeder in RhZn₃.

4.4. Magnetische Eigenschaften

An der Phase RhZn₃ wurden Messungen des magnetischen Dipolmoments durchgeführt. Die Proben in Pulverform wurden gewogen und in einen Probeträger eingeführt. Es wurden zwei Arten von Messungen durchgeführt: temperaturabhängig bei konstantem Magnetfeld und magnetfeldabhängig bei konstanter Temperatur. Details über die Durchführung der Methoden befinden sich im Kapitel II.3.2. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag des Probenhalters korrigiert. Aus dem gemessenen Dipolmoment wurden die molare magnetische Suszeptibilität und die molare Magnetisierung berechnet. Die Suszeptibilität wurde gegen die Temperatur und die Magnetisierung gegen das Magnetfeld aufgetragen (siehe Abb. 4.7 und Abb. 4.8).

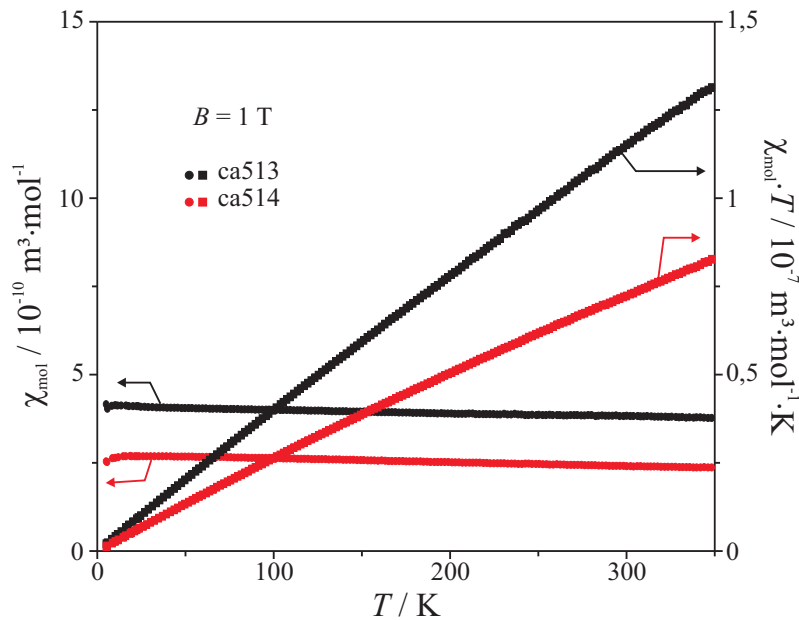


Abb. 4.7.: Temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität zweier Proben (ca513 und ca514) bei einem Magnetfeld von 1 Tesla.

Die Verbindung RhZn₃ zeigt eine nahezu temperaturunabhängige molare magnetische Suszeptibilität. Die Phase ist paramagnetisch. Bei der Probe ca513, welche röntgenographisch phasenrein ist, beträgt bei 5 K $\chi_{\text{mol}} 4,10(1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und bei 350 K $3,77(2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei der Probe ca514 (98,7 w% RhZn₃ + 1,3 w% Rh₅Zn₂₁) betragen die Werte bei 5 K bzw. 350 K jeweils $2,72(2) \cdot 10^{-10}$ bzw. $2,37(2) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Unterschied wurde durch die Anwesenheit einer Fremdphase in ca514 erklärt. Rh₅Zn₂₁ scheint diamagnetisch zu sein.

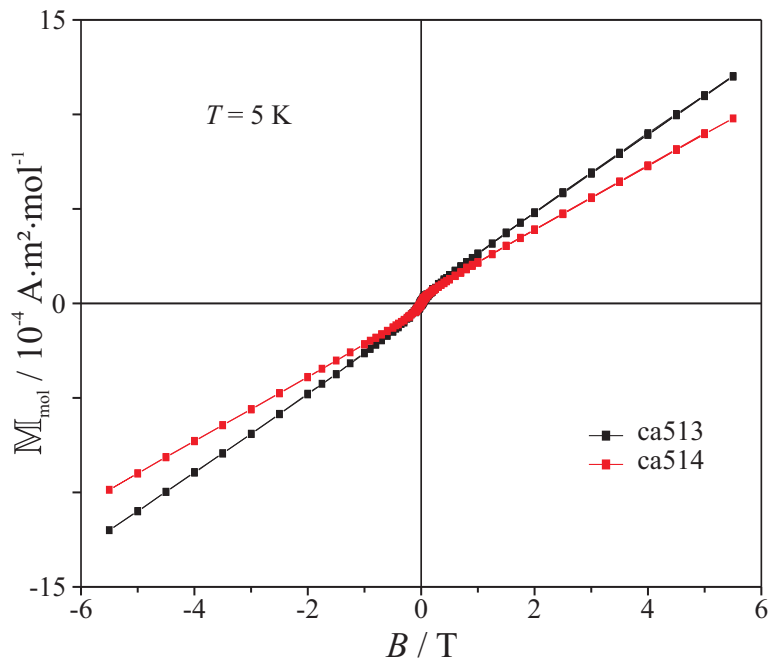


Abb. 4.8.: Feldabhängige molare Magnetisierung zweier Proben (ca513 und ca514) bei einer Temperatur von 5 K.

Abbildung 4.8 zeigt für die Probe ca513 eine nahezu lineare Abhängigkeit der Magnetisierung von der Stärke des Magnetfelds. Zwischen -1 und 1 T zeigt die Kurve eine leichte Hysterese. Eine ähnliche, aber stärkere Hysterese ist bei der Probe ca514 zu sehen. Bei einem Magnetfeld von 5 T beträgt die molare Magnetisierung $M_{\text{mol}} 11,0(1) \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ für ca513 und $9,0(1) \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ für ca514. Bei 1 T betragen die Werte jeweils $2,62(2) \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ und $2,17(3) \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Die molare Magnetisierung und die molare magnetische Suszeptibilität sind, für eine Substanz, voneinander abhängig. Die Hysterese kann durch die Verunreinigung von RhZn_3 mit $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ erklärt werden. Bei ca513 ist die Hysterese schwach und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Spuren von $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ ebenfalls anwesend sind.

4.5. Zusammenfassung

Die Verbindung RhZn₃ wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt.

RhZn₃ wurde, isotyp zu ZrAl₃, in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ mit den Gitterparametern $a = 377,749(7)$ pm und $c = 1545,91(4)$ pm beschrieben. Die Elementarzelle enthält 16 Atome, welche auf vier kristallographisch unabhängigen Lagen ($1 \times \text{Rh}$, $3 \times \text{Zn}$) liegen. Die Phase kann als $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps bezeichnet werden. Obwohl keine direkte Beziehung mit der AuCu₃-Struktur besteht, gelang es, gewisse Ähnlichkeiten zwischen beiden Strukturen zu finden.

Eine Phase nahe der Zusammensetzung „RhZn₂“ konnte identifiziert werden.

Thermischen Analysen zufolge schmilzt RhZn₃ bei 1335 K inkongruent. Das dabei entstehende „RhZn₂“ schmilzt schließlich bei 1380 K.

Laut Messungen der magnetischen Eigenschaften zeigt die Phase RhZn₃ temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

5 Zusammenfassung

Sechs der neun zinkreichen Rh-Zn-Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt, vier davon strukturell charakterisiert. Alle Phasen waren direkt aus den Elementen im reaktiven Schmelzfluss zugänglich. Die Synthese erfolgte bei Temperaturen im Bereich von 723 K bis 1423 K in evakuierten Quarzglasampullen. Röntgenpulverdiffraktometrie wurde zur Phasenanalyse, zur Eingrenzung der Homogenitätsgebiete sowie zur Aufklärung der Kristallstrukturen angewandt. Röntgeneinkristalldiffraktometrie ermöglichte die Aufklärung der komplexen Kristallstrukturen. Die Strukturen wurden mit einfacheren Strukturtypen verglichen. Nach Möglichkeit wurden Gruppe-Untergruppe-Stammbäume entwickelt. Thermische Analysen wurden durchgeführt, um thermisches Verhalten einzelner Verbindungen zu ermitteln und um Phasenbeziehungen festzustellen. Bei einzelnen Phasen wurden Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands oder der molaren magnetischen Suszeptibilität bzw. der molaren Magnetisierung durchgeführt.

RhZn_9 koexistiert mit RhZn_{13} [30] (oder mit Zink bei Temperaturen über 850 K) auf der zinkreichen Seite und mit $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ [30] auf der rhodiumreichen Seite. RhZn_{13} zersetzt sich bei 833 K zu RhZn_9 , welches sich bei 990 K zu $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ zersetzt; beide Zersetzungen finden unter Abgabe von Zink statt. $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ schmilzt bei 1237 K. Die Phase RhZn_9 , oder genauer $\text{Rh}_{16}\text{Zn}_{141}$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2(5)$. Die Gitterparameter betragen $a = 2564,76(15)$ pm, $b = 912,04(6)$ pm, $c = 1969,35(12)$ pm und $\beta = 94,376(5)^\circ$. Die Elementarzelle umfasst 314 Atome, welche auf 79 kristallographisch unabhängigen Lagen liegen. Obwohl keine direkte Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen den drei Phasen dieses Bereichs existiert, zeigen verschiedene Strukturbeschreibungen, dass eine gewisse Zusammengehörigkeit besteht. Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands zeigen, dass die drei Verbindungen elektrische Leiter sind.

Die Struktur der Phase, welche bis jetzt als $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ bekannt war, wurde aufgeklärt. Es handelt sich nicht um eine einzelne Phase, sondern um ein Bouquet von strukturell eng verwandten Phasen. Die auf den ersten Blick als Überstrukturen vom γ -Messing-Strukturtyp erscheinenden Phasen sind tatsächlich Überstrukturen des Wolfram-Strukturtyps. Ein Bärnighausen-Stammbaum bestätigte die aus der Metrik vorausgesagte Phasenbeziehung. $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmce$ mit einer Zellenvergrößerung von $3 \cdot a_\beta \sqrt{2} \times 3a_\beta \times p \cdot a_\beta \sqrt{2}$, mit jeweils $p = 17$ und 11 . Die Elementarzelle enthält 588 bzw. 380 Atome. Obwohl keine direkte Beziehung zwischen der γ -Messing-Struktur und den Strukturen von $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ und $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ existiert, lassen sich beide orthorhombischen Strukturen als γ -Cluster bzw. pentagonal antiprismatische Säulen beschreiben, welche Strukturmerkmale der γ -Messing-Struktur sind. Die thermischen Analysen zeigen, dass der Schmelzpunkt aller $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ -Varianten leicht über dem von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ liegt. Die Schmelztemperatur scheint vom Stoffmengenverhältnis abhängig zu sein.

Der dritte Bereich des Rh-Zn-Phasendiagramms besteht aus drei Phasen. Die Rhodiumreichere ist die äquiatomare Verbindung RhZn . [30] Die zwei anderen Phasen sind RhZn_3 und eine Verbindung mit der annähernden Zusammensetzung „ RhZn_2 “. Die Struktur letzterer konnte nicht aufgeklärt werden. RhZn_3 kristallisiert, isotyp zu ZrAl_3 [63], in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ mit $a = 377,749(7)$ pm und $c = 1545,91(4)$ pm. Die Struktur, aufgebaut aus vier kristallographisch unabhängigen Lagen ($1 \times \text{Rh}$ und $3 \times \text{Zn}$), ist eine $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps, die Elementarzelle umfasst 16 Atome. Thermischen Analysen zufolge schmilzt RhZn_3 bei 1335 K inkongruent. Das dabei entstehende „ RhZn_2 “ schmilzt schließlich bei 1378 K. Messungen der molaren magnetischen Suszeptibilität lassen schließen, dass RhZn_3 temperaturunabhängig paramagnetisch ist.

In Kapitel 1 wurde angedeutet, dass die Struktur von RhZn_9 als eine Modulation einer Struktur höherer Symmetrie verfeinert werden könnte. Diese Modulation bleibt aufzuklären, ebenso wie die Modulation der γ -Messing-Strukturvarianten $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$.

Eine Phase mit der annähernden Zusammensetzung „RhZn₂“ konnte identifiziert werden. Die Verbindung schmilzt bei 1378 K und koexistiert mit RhZn₃ und RhZn. Die Aufklärung der Kristallstruktur steht noch aus.

Die strukturellen und thermischen Ergebnisse über das Rh-Zn-System sind in Abbildung 5.1 zusammengefasst.

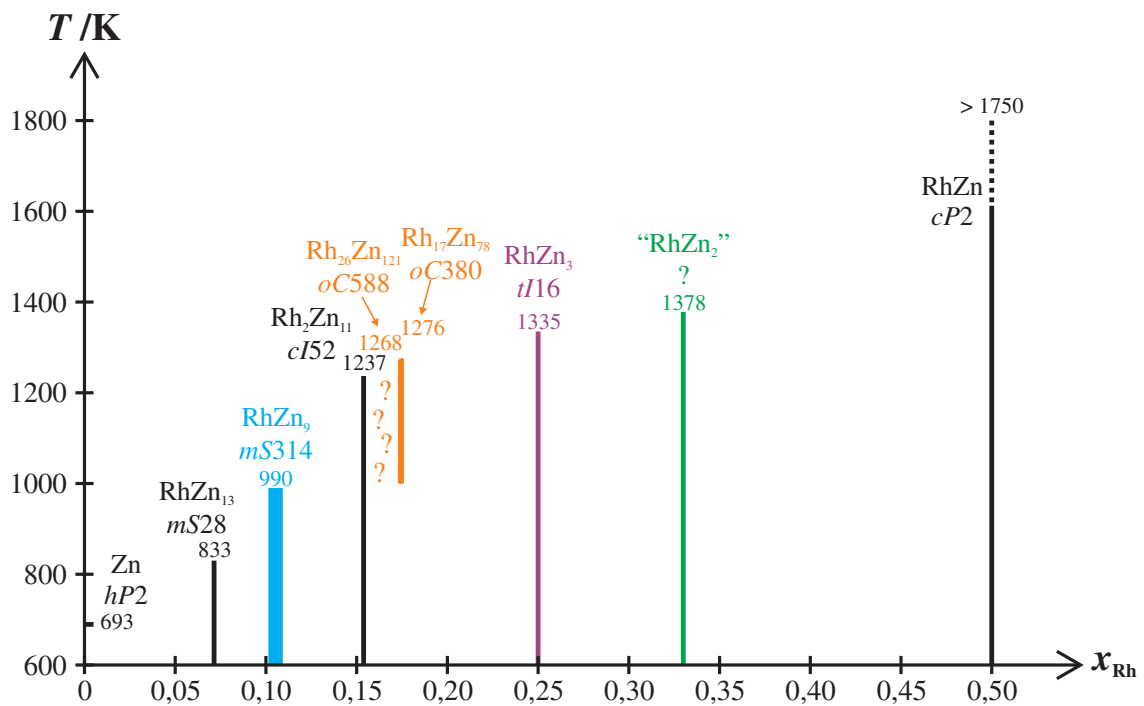


Abb. 5.1.: Phasendiagramm des Rh-Zn-Systems.

Teil IV.

System Ru-Zn

1 Einleitung

Die erste Phase des Ru-Zn-Systems wurde schon 1971 bei der systematischen Analyse von Verbindungen in binären Systemen der Platinmetalle mit Zink, welche möglicherweise im γ -Messing-Strukturtyp kristallisieren, von EDSTRÖM und WESTMAN aufgefunden. Die Kristallstruktur der Phase der Zusammensetzung RuZn_6 [34] wurde mittels Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt. RuZn_6 kristallisiert kubisch in der primitiven Raumgruppe $P4_132$ mit $a = 1555,75(7)$ pm ($cP252$).

Eine zweite Phase wurde ebenfalls von EDSTRÖM und WESTMAN [34] identifiziert. Diese Verbindung hat die annähernde Zusammensetzung „ RuZn_3 “. Die Kristallstruktur dieser Phase wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt. [62, 65]

Alle bisher bekannten Daten sind in Abbildung 1.1 zusammengefasst.

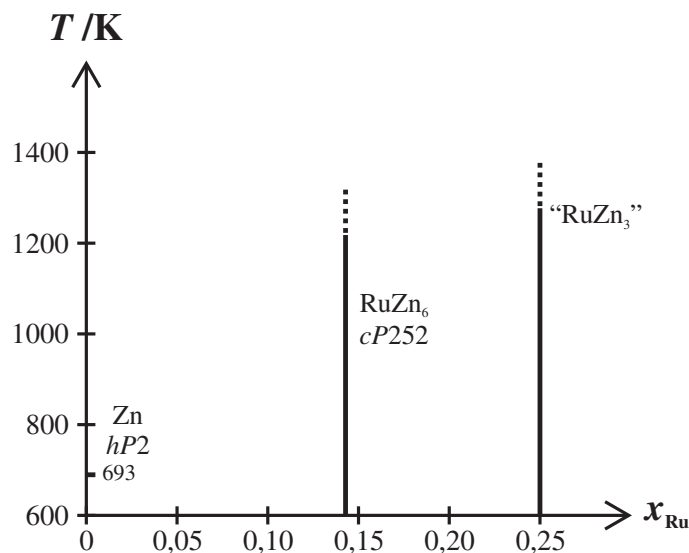


Abb. 1.1.: Phasendiagramm des Ru-Zn-Systems aus den bisher bekannten Daten.

Es gelang im Rahmen dieser Dissertation vier Phasen ($\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$, RuZn_{10} , RuZn_6 und RuZn_3) herzustellen. Die drei zuvor unbekannten Kristallstrukturen von $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$, RuZn_{10} und RuZn_3 konnten aufgeklärt werden.

Im ersten Kapitel wird über $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ berichtet. Die Phase RuZn_{10} wird im zweiten Kapitel untersucht. Schließlich werden im dritten Kapitel die Phase RuZn_3 und ihre mögliche Beziehung zu der schon bekannten und publizierten Phase RuZn_6 dargestellt.

Bei den folgenden Farbabbildungen der besprochenen Strukturen ist zu beachten, dass die Ruthenium-Atome blau und die Zink-Atome weiß dargestellt sind. Die Farbe der gemischtbesetzten Atomlagen verläuft, von blau nach weiß, je nach Zusammensetzung von 0 bis 100 % Zn.

2 Ru₇Zn₉₇

Die Phase Ru₇Zn₉₇ ist mit $x_{\text{Ru}} = 0,07$ die bisher zinkreichste Verbindung des Ru-Zn-Systems. Sie kristallisiert nicht im CoZn₁₃-Strukturtyp wie FeZn₁₃ [17], sondern in einem Ir_{7-7 δ} Zn_{97-11 δ} [31] bzw. Mo_{4+ δ} Zn_{94- δ} [66]-ähnlichen Strukturtyp, kubisch, mit 416 Atomen in der Elementarzelle in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Thermische Analysen zeigen, dass die Verbindung bis ca. 783 K stabil ist und sich zu einer Phase, die vorerst RuZn₁₀ genannt wird, und zu Zn_{1-x}Ru_x zersetzt.

Die Kristallstruktur von Ru₇Zn₉₇ wird in diesem Kapitel vorgestellt und das Homogenitätsgebiet eingegrenzt.

2.1. Probenherstellung

Um die Phase Ru₇Zn₉₇ herzustellen, wurden die Festkörpersynthese sowie die Synthese mit Zink als Flussmittel angewendet. Es gelang, die Phase direkt aus den Elementen herzustellen, wobei eine sehr genaue Einwaage sowie die Wärmebehandlung entscheidend waren. Es gelang nicht, Proben phasenrein zu synthetisieren. Ru₇Zn₉₇ wurde nur unter 783 K erhalten. Bei der Flussmittel-Synthese blieb das überschüssige Zink größtenteils von der Phase getrennt. Es gelang jedoch nicht, Einkristalle zu züchten, da die Phase aus der Schmelze nicht rekristallisierte, auch nicht nach mehreren Wochen thermischer Nachbehandlung bei 723 K. Die Phase wurde nur in Pulverform erhalten.

Zur Übersicht ist die Synthese der Proben mit einem Ruthenium-Stoffmengenanteil zwischen 0,04 bis 0,07 in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.1.: Probenherstellung von Ru₇Zn₉₇.

Präparat	$x_{\text{Ru}} / \%$	$m_{\text{Ru}} / \text{mg}$	$m_{\text{Zn}} / \text{mg}$	Temperaturprofil		Phase(n)
de04	5,0	23,80	291,70	1273 K (1 h)	1263 K (1 h)	RuZn ₁₀ + Zn
ca308	5,4	32,51	371,39	1473 K (3 m) *		RuZn ₁₀ + Zn
as01	6,4	47,78	453,41	1323 K (3 h)		RuZn ₁₀ + Zn + ZnO
as12	5,0	15,04	184,97	723 K (4 d) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn + ZnO
as13	5,0	37,71	463,56	723 K (6 d) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn + ZnO
ca320a	6,0	93,38	946,21	723 K (1 m) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn
ca320b				783 K (1 w) *		RuZn ₁₀ + Zn
ca324	5,0	42,90	527,29	723 K (1 w) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn
ca325	6,0	47,45	480,24	723 K (1 w) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn
sjy01	4,0	29,45	456,14	723 K (14 d) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn
sjy02	5,0	36,26	446,39	723 K (14 d) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn
sjy03	6,0	44,24	447,61	723 K (14 d) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn
sjy09	7,0	27,51	234,84	723 K (1 w) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + RuZn ₁₀
sjy10	7,0	29,39	252,34	723 K (1 w) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + RuZn ₁₀
sjy13	5,0	21,41	265,34	1223 K (1 h)	723 K (1 m) *	RuZn ₁₀ + Zn
sjy14	5,0	22,02	270,87	1223 K (1 h)	723 K (1 m) *	RuZn ₁₀ + Zn
ca328	4,0	26,41	410,60	1273 K (1 h)	723 K (3 m) *	RuZn ₁₀ + Zn
ca329	4,0	30,12	468,56	1273 K (1 h)	723 K (3 m) *	RuZn ₁₀ + Zn
ca331	5,8	50,30	529,03	723 K (1 w) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn
ca332	5,9	45,76	471,87	723 K (1 w) *		Ru ₇ Zn ₉₇ + Zn

* Diese Proben wurden anschließend abgeschreckt.

2.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

Thermischen Analysen nach ist die Phase $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ nur bis ca. 783 K stabil. Thermoanalytische Untersuchungen wurden zunächst mit Hilfe der Differentialkalorimetrie (DSC) durchgeführt und blieben ergebnislos: bis 1220 K (der Temperatur, bei welcher die Nachbarphase RuZn_{10} schmilzt) wurde gar kein Signal beobachtet (siehe Abb. 2.1). Beim Abkühlen ist dazu noch ein Signal bei 693 K zu beobachten, dem Erstarrungspunkt vom reinem Zink. Weitere Untersuchungen wurden mittels der Syntheseöfen durchgeführt. Die zur Tablette gepresste Pulverprobe wurde in eine kleine Ampulle eingeführt. Die Ampulle wurde evakuiert und so kurz wie möglich zugeschmolzen. Die Probe wurde bei gemessenen 750 K in einen Ofen gelegt und nach zwei Tagen in einem Wasserbad abgeschreckt. Die Ampulle wurde geöffnet, die Probe fein zu Pulver gerieben und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Wurde die anwesende Phase als $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ identifiziert, wurde die Temperatur um 10 K erhöht und die Prozedur wiederholt. Bei einer Temperatur von 783 K wurde die Phase RuZn_{10} (mit Zink als Nebenphase) identifiziert.

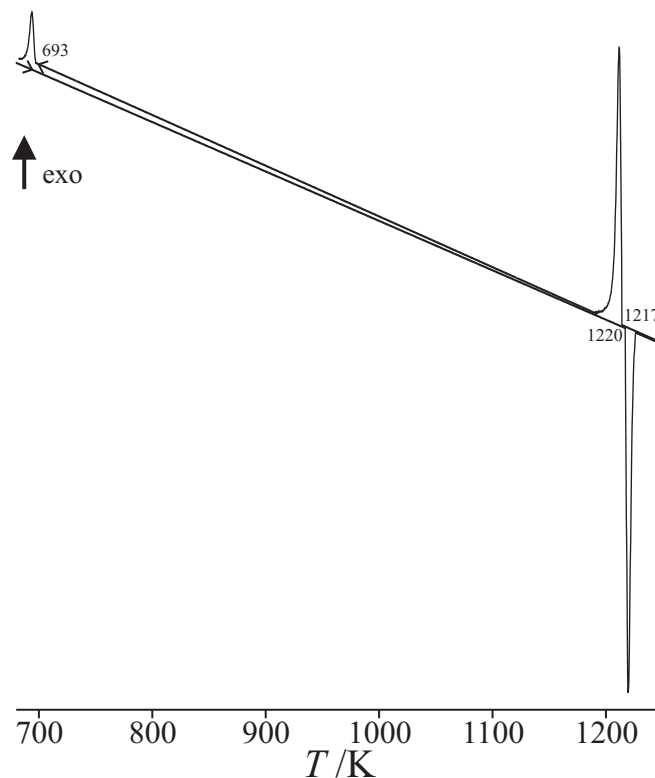


Abb. 2.1.: Thermogramme von $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ (sjy03).

Abbildung 2.2 zeigt, wie sich die Phase $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ in der Probe ca320a (Abb. 2.2(a)) schon bei 783 K zu RuZn_{10} (Abb. 2.2(b)) zersetzt hat. Das meiste Zink lag bei allen Proben neben der pulverförmigen Probe. Aus diesem Grund sind die Mengen an Zink im Pulver sehr gering und entsprechen nicht der Menge, welche in den Proben zurück blieb. (siehe auch Tab. 2.2)

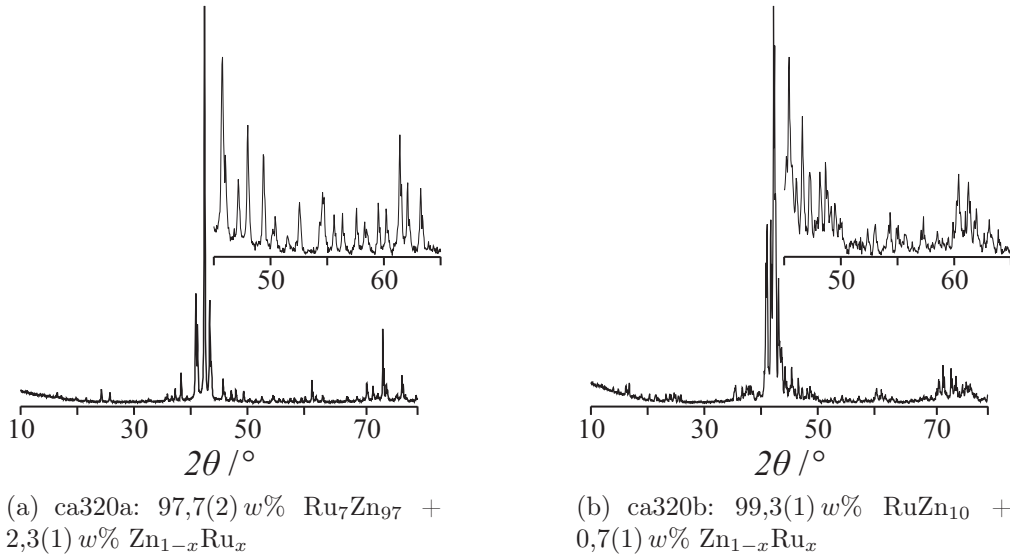


Abb. 2.2.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben ca320a ($\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ bei 723 K) und ca320b (RuZn_{10} bei 783 K). Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 45° und 65° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt.

Tab. 2.2.: Gitterparameter der Phase $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ mit koexistierenden Phasen.

$x_{\text{Ru}}/\%$		4,0	5,0	6,0	7,0	7,0
Probe		sjy01	sjy02	sjy03	sjy10	sjy09
$\text{Zn}_{1-x}\text{Ru}_x$	$R_B/\%$	9,377	8,897	8,709	-	-
	$w/\%$	1,4(2)	1,7(1)	0,9(1)	-	-
$\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$	a/pm	1822,1(1)	1821,9(1)	1821,85(9)	1823,7(1)	1822,7(1)
	$V/10^6 \text{ pm}^3$	6049,489	6047,411	6046,967	6065,239	6054,953
	$R_B/\%$	6,658	7,087	6,560	4,389	4,481
	$w/\%$	98,62(9)	98,3(1)	99,10(1)	52,7(3)	46,1(2)
RuZn_{10}	a/pm	-	-	-	1290,3(1)	1290,0(1)
	c/pm	-	-	-	5776,0(9)	5784,3(9)
	$R_B/\%$	-	-	-	5,182	5,859
	$w/\%$	-	-	-	47(1)	53,9(9)
$R_P/\%$		13,624	13,029	12,465	9,631	9,801
$R_{wP}/\%$		17,958	17,606	16,959	13,176	13,207

Ru₇Zn₉₇ koexistiert mit Zn_{1-x}Ru_x auf der zinkreichen und mit RuZn₁₀ auf der zinkärmeren Seite. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mehrerer Pulverproben, aufgelistet in Tabelle 2.2, weisen darauf hin, dass die Gitterparameter von Ru₇Zn₉₇ keine einheitliche Variation zeigen. Bei Proben mit $x_{\text{Ru}} = 0,06$ liegt neben Ru₇Zn₉₇ auch Zn_{1-x}Ru_x in kleinen Mengen vor (Abb. 2.3(a)), bei Proben mit $x_{\text{Ru}} = 0,07$ hingegen RuZn₁₀ (Abb. 2.3(b)). Ergebnisse des Hebelgesetzes und der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie, welche in Tab. 2.3 aufgelistet sind, zeigen, dass es sich hier um eine Strichphase handelt.

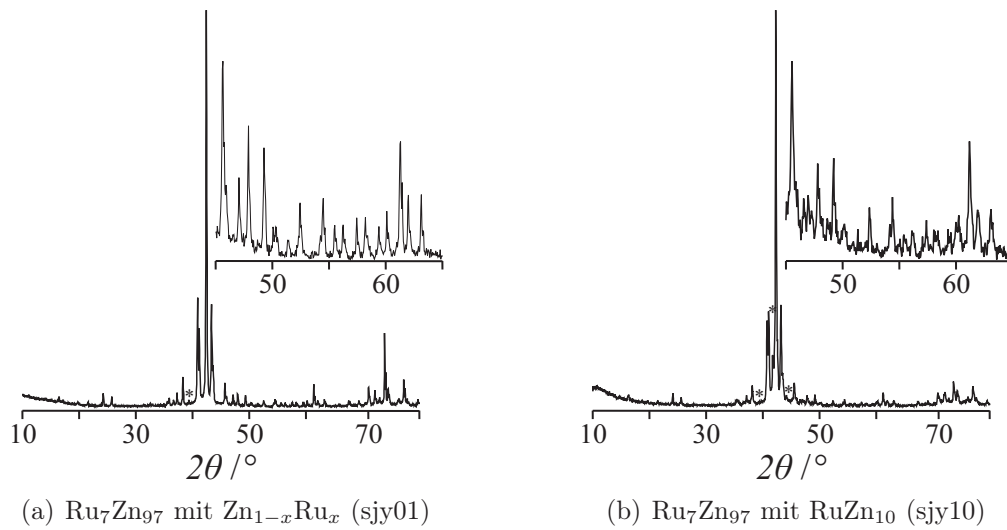


Abb. 2.3.: Röntgenpulverdiffraktogramme von Ru₇Zn₉₇ mit koexistierenden Phasen, deren Reflexe mit * gekennzeichnet sind. Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 45° und 65° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt. Detaillierte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 2.2 gegeben.

Tab. 2.3.: Ergebnisse der EDX-Messung von drei Proben mit $x_{\text{Ru}} = 0,05, 0,06$ und $0,07$.

Probe	as13	sjy03	sjy09
Messpunkt 1	0,067	0,062	0,072
Messpunkt 2	0,063	0,068	0,069
Messpunkt 3	0,062	0,064	0,067
x_{Ru} Messpunkt 4	0,059	0,062	0,062
Messpunkt 5		0,065	0,065
Messpunkt 6		0,061	0,068
Mittelwert	0,063	0,064	0,067
Standardsabweichung	0,004	0,004	0,005

Abbildung 2.4 zeigt das Ergebnis einer Rietveld-Verfeinerung der Probe sjy03. Spuren von Zink sind zu beobachten: Die Ergebnisse, welche in Tabelle 2.2 aufgelistet sind, entsprechen nicht der Menge an Zink welche in den Proben zurück blieb, da der größte Teil des Zink-Überschusses neben dem Pulver kristallisierte.

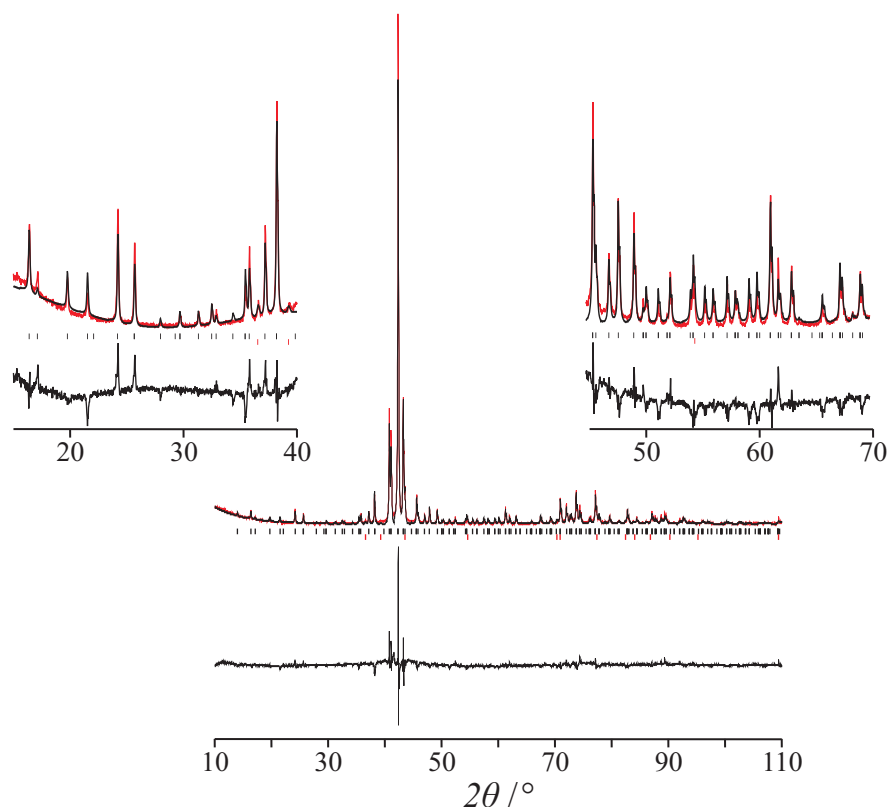


Abb. 2.4.: Gemessenes (rot) bzw. berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe sjy03 (oben), Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (unten) und Reflektionslagen (Mitte). Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 15° bis 40° ist in der oberen linken Ecke, zwischen den Winkel 45° und 70° in der oberen rechten Ecke gezeigt. Detaillierte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 2.2 gegeben.

2.3. Kristallstruktur und Strukturbeschreibung

Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Ru₇Zn₉₇ erfolgte an Laborpulverdaten. Als Startmodell für die Rietveld-Verfeinerung wurden die Einkristalldaten folgender Phasen verwendet: Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} [31], Mo_{4+δ}Zn_{94-δ} [66], bzw. CrZn₁₅ [67], letztere erwiesen sich der Ru₇Zn₉₇-Struktur am nächsten. Die Gitterparameter, sowie Positionsparameter und Besetzungsfaktoren wurden verfeinert. Auf Grund der Komplexität der Phase wurden die isotropen Auslenkungsparameter global verfeinert. Dazu wurden Hintergrundkorrekturparameter, Nullpunktverschiebung sowie Form, Asymmetrie und Halbwertsbreite der Reflexe, insgesamt 39 Variablen, verfeinert. Die Daten der Strukturbestimmung an zwei Pulverproben sind in Tabelle 2.4 gegeben.

Tab. 2.4.: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von Ru₇Zn₉₇.

	Pulver 1	Pulver 2
Pulverherkunft (siehe Tab. 2.1)	sjy03	sjy01
<i>Kristallographische Daten</i>		
Summenformel	Ru _{26,8} Zn _{387,6} Ru _{6,7} Zn _{96,9}	Ru _{26,9} Zn _{387,5} Ru _{6,7} Zn _{96,9}
Stoffmengenanteil in Ru	0,065	0,065
Raumgruppe (N°)	$F\bar{4}3m$ (216)	
Z	4	
Pearsonsymbol	$cF416$	
a / pm	1822,19(5)	1822,47(5)
Volumen / 10 ⁶ pm ³	6050,333(9)	6053,134(8)
molare Masse / g·mol ⁻¹	7013,4	7013,00
$\rho_{r\ddot{o}}$ / g·cm ⁻³	7,70	7,69
<i>Datensammlung</i>		
Diffraktometer	X'Pert (Philips)	
Temperatur / K	293(2)	
Strahlung	Cu-K α	
Monochromator	Graphit	
$2\theta_{\min.} - 2\theta_{\max.}$; $\Delta 2\theta$ / °	10 - 110 ; 0,03	10 - 110 ; 0,03
Anzahl der Reflexe	496	496
<i>Verfeinerung</i>		
Programm	X'Pert Plus (Philips)	
verfeinert nach	Pseudo-Voigt	
Untergrundkorrektur	Polynomfunktion sechsten Grades	
Variable	39	39
Nullverschiebung / °	0,277(2)	0,287(2)
R_B / %	6,560	6,658
R_P / %	12,465	13,624
R_{wP} / %	16,959	17,958

Ru₇Zn₉₇ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a = 1822,47(5)$ pm. Die Elementarzelle umfasst 416 Atome ($cF416$), welche auf 16 symmetrisch unabhängigen Lagen ($2 \times \text{Ru}$, $2 \times \text{Zn/Ru}$ und $12 \times \text{Zn}$) liegen. Die kristallographischen Daten der Kristallstruktur sind in Tabelle 2.5 wiedergegeben. Diese Daten entsprechen Ru₇Zn₉₇ an der zinkreichen Phasengrenze (sjy01 und sjy03 bei jeweils $x_{\text{Ru}} = 0,04$ und $0,06$).

Tab. 2.5.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Ru₇Zn₉₇ (Pulver **1**: sjy03 und Pulver **2**: sjy01).

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U_{iso}
Zn11	16e	1	0,0546(6)	0,0546(6)	0,0546(6)	265(7)
		1	0,0544(7)	0,0544(7)	0,0544(7)	267(6)
M12	16e	0,62(5)*	0,9147(6)	0,9148(6)	0,9148(6)	265(7)
		0,65(5)*	0,9152(6)	0,9153(6)	0,9153(6)	267(6)
M13	24f	0,91(4)*	0,1864(7)	0	0	265(7)
		0,88(4)*	0,1868(7)	0	0	267(6)
Zn15	48h	1	0,1555(4)	0,1555(4)	0,0207(5)	265(7)
		1	0,1557(4)	0,1557(4)	0,0204(5)	267(6)
Ru20	4c	0,61(3)	0,25	0,25	0,25	265(7)
		0,60(3)	0,25	0,25	0,25	267(6)
Zn21'	16e	0,39(4)	0,301(1)	0,301(1)	0,301(1)	265(7)
		0,40(5)	0,302(1)	0,302(1)	0,302(1)	267(6)
Zn21	16e	0,61(4)	0,3345(9)	0,3345(9)	0,3345(9)	265(7)
		0,60(5)	0,336(1)	0,336(1)	0,336(1)	267(6)
Zn22	16e	1	0,1656(4)	0,1656(4)	0,1656(4)	265(7)
		1	0,1653(4)	0,1653(4)	0,1653(4)	267(6)
Zn23	24g	1	0,0928(8)	0,25	0,25	265(7)
		1	0,0907(8)	0,25	0,25	267(6)
Zn25	48h	1	0,0898(4)	0,0898(4)	0,2705(6)	265(7)
		1	0,0905(4)	0,0905(4)	0,2707(6)	267(6)
Zn30	4b	1	0,5	0,5	0,5	265(7)
		1	0,5	0,5	0,5	267(6)
Zn32	16e	1	0,4144(7)	0,4144(7)	0,4144(7)	265(7)
		1	0,4148(7)	0,4148(7)	0,4148(7)	267(6)
Zn34	48h	1	0,4549(3)	0,4549(3)	0,6573(6)	265(7)
		1	0,4547(3)	0,4547(3)	0,6580(6)	267(6)
Zn35	48h	1	0,3070(4)	0,3070(4)	0,5153(6)	265(7)
		1	0,3074(4)	0,3074(4)	0,5152(6)	267(6)
Ru42	16e	1	0,6487(2)	0,6487(2)	0,6487(2)	265(7)
		1	0,6488(3)	0,6488(3)	0,6488(3)	267(6)
Zn43	24g	1	0,6426(7)	0,25	0,25	265(7)
		1	0,6425(7)	0,25	0,25	267(6)
Zn45	48h	1	0,8961(3)	0,8961(3)	0,7797(6)	265(7)
		1	0,8954(3)	0,8954(3)	0,7797(6)	267(6)

* $Bes_{\text{Zn}}, Bes_{\text{Ru}} = 1 - Bes_{\text{Zn}}$

Die Kristallstruktur von Ru₇Zn₉₇ lässt sich in Cluster unterteilen. Jeder Cluster ist um eine der vier höchst symmetrischen Lagen $4a$, $4b$, $4c$ und $4d$ zentriert.

Bei Verbindungen, wie zum Beispiel Pt₅Zn₂₁ [25] oder Cu₄₁Sn₁₁ [68], welche in einer $2a \times 2a \times 2a$ -Überstruktur des γ -Messing-Strukturtyps kristallisieren, sind alle vier Cluster vom γ -Messing-Typ.

In Ru₇Zn₉₇, wie bei Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} [31] oder Mo_{4+δ}Zn_{94-δ} [66] sind alle Cluster unterschiedlich:

- Der erste Cluster, welcher in Abb. 2.5(a) zu sehen ist, sitzt am Zellenursprung und zentriert die Fläche der Elementarzelle. Die unbesetzte 4a-Lage ist von einem (Zn₁₁)₄-Tetraeder umgeben. Vier Atome M₁₂ bilden ein zweites Tetraeder, sechs M₁₃ ein Oktaeder und zwölf Zn₁₅-Atome ein Kuboktaeder. Der Cluster **1** mit der Zusammensetzung M₁₀Zn₁₆ (Zn₄@M₄@M₆@Zn₁₂) entspricht in seinem Aufbau dem γ-Cluster (IT@OT@OH@CO). Dieser Cluster ist bei Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} ebenfalls ein γ-Cluster aber bei Mo_{4+δ}Zn_{94-δ} zu einem Drittel ein γ- und zu zwei Dritteln ein β-Cluster.
- Der zweite Cluster besteht wie bei Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} zu 60 % aus einem β-Cluster und zu 40 % aus einem γ-Cluster. Der β-Cluster vom Messing-Typ (**2a**: Abb. 2.5(b)) ist aus einem Zentralatom, zwei Tetraedern, welche einen verzerrten Würfel bilden, einem Oktaeder und einem Kuboktaeder aufgebaut und hat die Zusammensetzung RuZn₂₆: Ru@Zn₄@Zn₄@Zn₆@Zn₁₂. Bei dem γ-Cluster (**2b**: Abb. 2.5(c)) fehlt das Zentralatom, die Atome des inneren Tetraeders nutzen den Platz aus und nähern sich dem Zentrum an. Dieser Cluster besteht aus reinem Zink (Zn₂₆: Zn₄@Zn₄@Zn₆@Zn₁₂). Beide Cluster **2a** und **2b** sitzen auf der 4c-Lage, um $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ und $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$.
- Wie bei Mo_{4+δ}Zn_{94-δ} besteht der dritte Cluster (Abb. 2.5(d)) ausschließlich aus einem α-Mangan-Cluster. Das Zentralatom sitzt auf der 4b-Lage im Zentrum und auf den Kanten der Elementarzelle und ist von einem Tetraeder, einem gestumpften Tetraeder und einem Kuboktaeder umgeben. Der Cluster **3** besteht nur aus Zink und hat die Zusammensetzung Zn₂₉: Zn@Zn₄@Zn₁₂@Zn₁₂.
- Auf der 4d-Lage, um $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$, sitzt der vierte Cluster. Wie bei Ir_{7-7δ}Zn_{97-11δ} und Mo_{4+δ}Zn_{94-δ} ist **4** (Abb. 2.5(e)) isotyp zu Ti₂Ni: Das unbesetzte Zentrum ist von einem Oktaeder, einem Tetraeder und einem Kuboktaeder umgeben. Die Zusammensetzung dieses Clusters ist Ru₄Zn₁₈: Zn₆@Ru₄@Zn₁₂.

Die interatomaren Abstände in den Clustern und zwischen den verschiedenen Clustern sind in Tabelle 2.6 wiedergegeben.

Die Struktur von $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ kann auch in zwei Teilstrukturen unterteilt werden (Abb. 2.6). Diese zwei Teilstrukturen haben die gleichen Gitterparameter, aber unterschiedliche Zusammensetzungen:

- Der erste Teil ist vollständig geordnet und in der Zusammensetzung festgelegt. Er besteht aus den Clustern **3** und **4** mit 204 Atomen. Die Teilstruktur **3+4**, grau dargestellt, zeigt einen kubischen ZnS-Strukturtyp und hat die Zusammensetzung $\text{Ru}_4\text{Zn}_{47}$ mit $Z = 4$.
- Die zweite Teilstruktur zeigt zwei Arten von Fehlordnung: zwei symmetrisch unabhängige Lagen sind gemischtbesetzt in Cluster **1**; Cluster **2** zeigt Lagefehlordnung, das Zentralatom ist nur teilweise besetzt, die Lagen des inneren Tetraeders sind aufgespalten. Die Teilstruktur **1+2a** hat die Zusammensetzung $\text{Ru}_{3,06}\text{Zn}_{49,94}$, **1+2b** $\text{Ru}_{2,06}\text{Zn}_{49,94}$. Die Teilstruktur **1+2a/2b**, blau dargestellt, zeigt ebenfalls einen Zinkblende-Strukturtyp.

Beide ZnS-ähnlichen Teilstrukturen sind um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ zueinander verschoben und durchdringen sich gegenseitig.

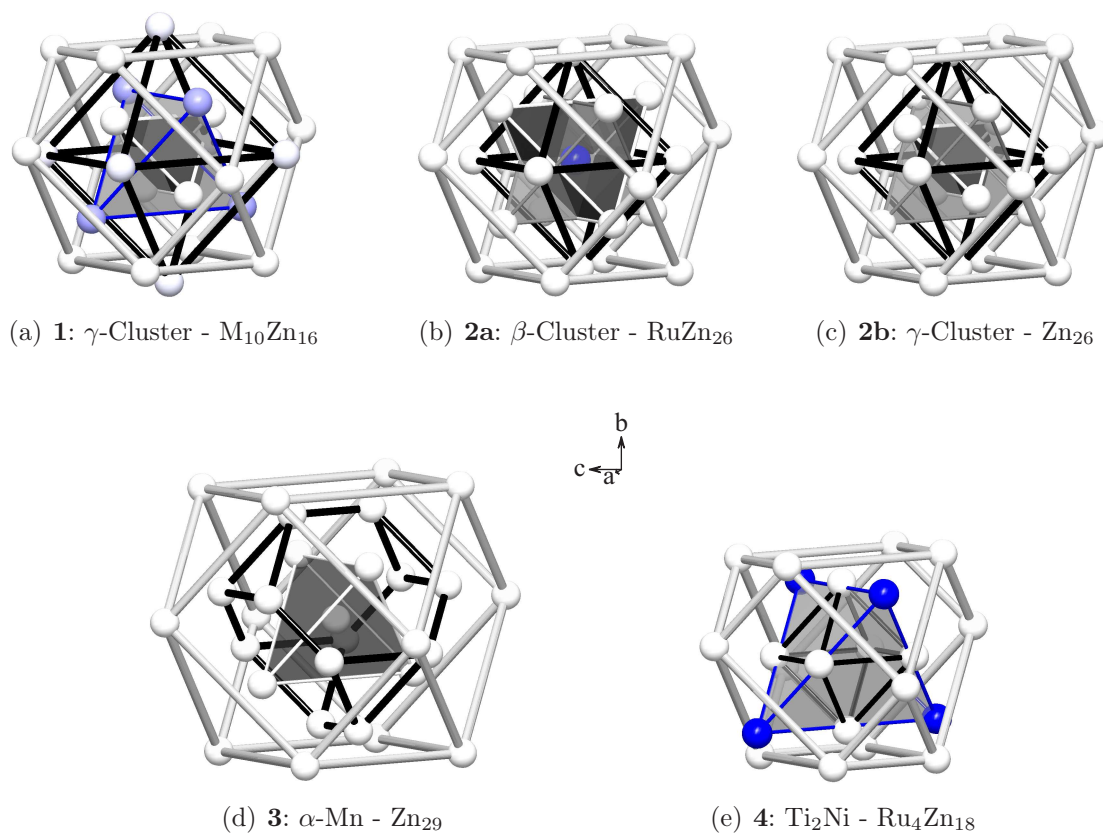


Abb. 2.5.: Darstellung der fünf kristallographisch unabhängigen Cluster der Struktur von $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ um die höchst symmetrischen Lagen $4a$, $4c$, $4b$ und $4d$.

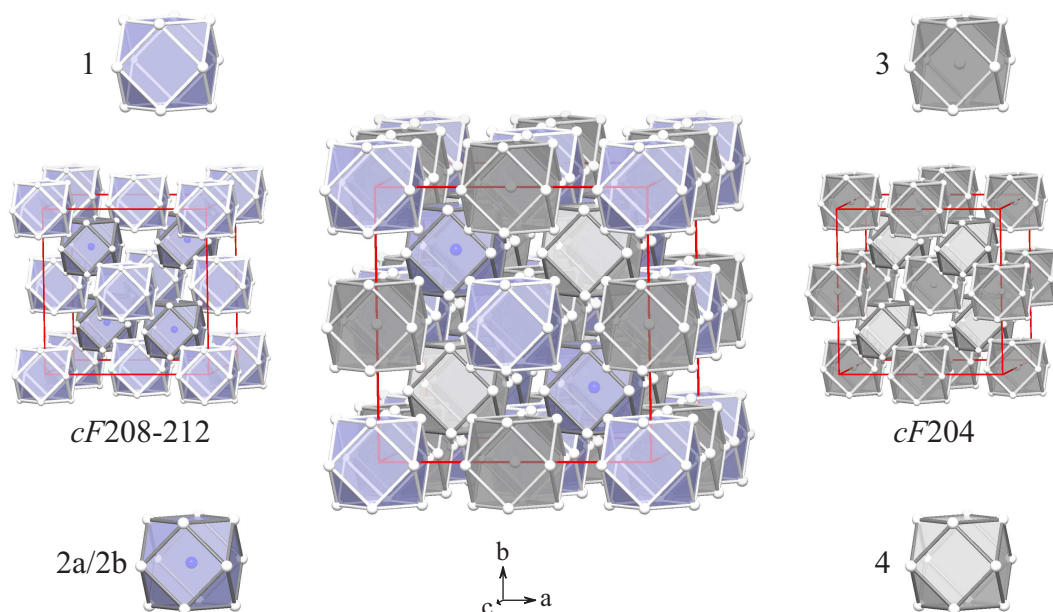


Abb. 2.6.: Anordnung der Cluster in der Elementarzelle.

Tab. 2.6.: Interatomare Abstände (in pm) kleiner als 300 pm für Ru₇Zn₉₇ (Pulver 1).

1				2a				2b			
CC - Zn11	172,3(11)	4×		Ru20- Zn22	266,4(7)	4×		CC - Zn21'	161,0(18)	4×	
- M12	269,0(11)	4×		- Zn21	266,7(16)	4×		- Zn22	266,4(7)	4×	
- M13	339,7(13)	6×		- Zn23	286,4(15)	6×		- Zn23	286,4(15)	6×	
- Zn15	402,5(7)	12×		- Zn25	414,5(7)	12×		- Zn25	414,5(7)	12×	
Zn11- M12	266,7(15)	2×		Zn21- Zn25	227,3(18)	3×		Zn21'- Zn23	233,9(22)	3×	
- M12	266,8(15)	1×		- Zn32	252,2(21)	1×		- Zn22	261,3(20)	3×	
- Zn15	267,3(13)	3×		- Zn23	254,9(18)	3×		- Zn21'	262,9(26)	3×	
- M13	278,3(16)	3×		- Ru20	266,7(16)	1×		- Zn25	286,8(20)	3×	
- Zn11	281,4(15)	3×									
				Zn22- Zn23	254,8(11)	3×		Zn22 - Zn23	254,8(11)	3×	
M12 - Zn45	250,7(15)	1×		- Zn15	265,3(12)	3×		- Zn21'	261,3(20)	3×	
- Zn45	250,8(15)	2×		- Ru20	266,4(7)	1×		- Zn15	265,3(12)	3×	
- Zn15	264,6(14)	2×		- Zn25	273,3(12)	3×		- Zn25	273,3(12)	3×	
- Zn15	264,8(14)	1×		- Zn21	307,8(18)	3×					
- Zn11	266,7(15)	2×									
- Zn11	266,8(15)	1×		Zn23- Zn35	245,7(15)	2×		Zn23 - Zn21'	233,9(22)	2×	
- M13	286,6(14)	1×		- Zn22	254,8(11)	2×		- Zn35	245,7(15)	2×	
- M13	286,8(14)	2×		- Zn21	254,9(18)	2×		- Zn22	254,8(11)	2×	
				- Zn15	276,7(10)	2×		- Zn15	276,7(10)	2×	
M13 - Zn45	274,8(7)	2×		- Ru20	286,4(15)	1×		- Zn25	294,3(7)	4×	
- Zn25	277,6(11)	2×		- Zn25	294,3(7)	4×					
- Zn11	278,3(16)	2×									
- M12	286,6(14)	1×		Zn25- Zn21	227,3(18)	1×		Zn25 - Zn32	262,4(17)	1×	
- M12	286,8(14)	1×		- Zn32	262,4(17)	1×		- Zn15	272,2(12)	2×	
- Zn15	291,3(8)	4×		- Zn15	272,2(12)	2×		- Zn22	273,3(12)	1×	
				- Zn22	273,3(12)	1×		- Zn35	276,5(12)	2×	
Zn15- M12	264,6(14)	1×		- Zn35	276,5(12)	2×		- M13	277,6(11)	1×	
- Zn22	265,3(12)	1×		- M13	277,6(11)	1×		- Zn21'	286,8(20)	1×	
- Zn11	267,3(13)	1×		- Zn34	290,5(11)	2×		- Zn34	290,5(11)	2×	
- Zn25	272,2(12)	2×		- Zn23	294,3(7)	2×		- Zn23	294,3(7)	2×	
- Zn45	272,6(11)	2×									
- Zn23	276,7(10)	1×									
- M13	291,3(8)	2×									
- Zn35	291,9(11)	2×									
3				4							
Zn30- Zn32	270,2(13)	4×		CC - Zn43	195,7(13)	6×					
- Zn34	309,3(10)	12×		- Ru42	319,7(4)	4×					
- Zn35	498,1(7)	12×		- Zn45	380,4(6)	12×					
Zn32- Zn21	252,2(21)	1×		Ru42- Zn43	261,3(4)	3×					
- Zn25	262,4(17)	3×		- Zn45	265,2(11)	3×					
- Zn30	270,2(13)	1×		- Zn34	267,4(7)	3×					
- Zn34	281,5(15)	6×		- Zn35	268,6(11)	3×					
- Zn35	332,3(15)	3×									
Zn34- Zn34	232,4(8)	1×		Zn43- Ru42	261,3(4)	2×					
- Ru42	267,4(7)	1×		- Zn35	274,6(15)	2×					
- Zn45	269,6(14)	1×		- Zn43	276,8(13)	4×					
- Zn32	281,5(15)	2×		- Zn45	280,7(7)	4×					
- Zn35	282,5(9)	2×									
- Zn34	289,1(12)	2×		Zn45- M12	250,8(15)	1×					
- Zn25	290,5(11)	2×		- Ru42	265,2(11)	1×					
- M13	307,6(16)	1×		- Zn34	269,6(14)	1×					
- Zn30	309,3(10)	1×		- Zn15	272,6(11)	2×					
				- M13	274,8(7)	1×					
Zn35- Zn23	245,7(15)	1×		- Zn35	278,2(12)	2×					
- Ru42	268,6(11)	1×		- Zn43	280,7(7)	2×					
- Zn43	274,6(15)	1×		- Zn45	300,0(12)	2×					
- Zn25	276,5(12)	2×									
- Zn45	278,2(12)	2×									
- Zn34	282,5(9)	2×									
- Zn15	291,9(11)	2×									
- Zn35	293,8(10)	1×									
- Zn32	332,3(15)	1×									

2.4. Zusammenfassung

Die Phase Ru₇Zn₉₇ wurde bei Temperaturen unter 783 K hergestellt. Bei höheren Temperaturen wurde die Phase RuZn₁₀ mit Zink als Nebenphase erhalten. Ru₇Zn₉₇ koexistiert mit Zink auf der zinkreichen und mit RuZn₁₀ auf der rutheniumreichen Seite.

Ru₇Zn₉₇ kristallisiert, mit $a = 1822,47(5)$ pm, kubisch in der flächenzentrierten Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Die Elementarzelle umfasst 416 Atome auf 16 kristallographisch unabhängigen Lagen ($2 \times \text{Ru}$, $2 \times \text{Zn/Ru}$ und $12 \times \text{Zn}$). Die Struktur ähnelt denen von Ir_{7-7 δ} Zn_{97-11 δ} [31] und Mo_{4+ δ} Zn_{94- δ} [66] und wurde durch vier symmetrisch unterschiedliche Cluster beschrieben: **1** mit der Zusammensetzung M₁₀Zn₁₆ entspricht in seinem Aufbau dem γ -Cluster, **1** besteht zu 60 % aus einem β - und zu 40 % aus einem γ -Cluster (**2a** hat die Zusammensetzung RuZn₂₆, **2b** besteht ausschließlich aus Zink Zn₂₆). Beide Cluster zeigen Besetzungs- und Lagefehlordnung und bilden zusammen einen Zinkblende-Strukturtyp. Die Cluster **3** und **4** bilden ebenfalls eine ZnS-Typ-Struktur, welche vollständig geordnet ist. **3** entspricht einem α -Mangan-Cluster und besteht aus reinem Zink Zn₂₉. **4** ist isotyp zum Ti₂Ni-Cluster mit der Zusammensetzung Ru₄Zn₁₈.

Thermoanalytischen Untersuchungen nach zersetzt sich die Phase Ru₇Zn₉₇ bei ca. 783 K zu RuZn₁₀ + Zn_{1- x} Ru _{x} .

3 RuZn₁₀

Die Titelfase, deren Struktur bisher unbekannt war, kristallisiert ähnlich wie FeZn₁₀ [16] in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit 564 Atomen in der Elementarzelle. Sie hat einen Ruthenium-Stoffmengenanteil von ca. 0,09. Thermoanalytische Untersuchungen zeigen, dass die Phase RuZn₁₀ bei ca. 1250 K schmilzt.

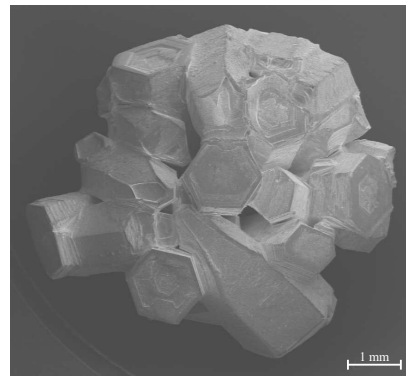
Die Kristallstruktur von RuZn₁₀ wird in diesem Kapitel aufgeklärt und das Homogenitätsgebiet eingegrenzt. Die Isotypie zu FeZn₁₀ wird untersucht.

3.1. Probenherstellung

Die Synthese der Verbindung entspricht der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Es gelang, die Phase aus den Elementen herzustellen, wobei eine genaue Einwaage entscheidend ist. Es wurden Proben mit einem Ruthenium-Stoffmengenanteil von 0,075 bis zu 0,14 hergestellt. Um die Probe einphasig zu bekommen, sollte das Stoffmengenverhältnis zwischen 8/92 und 10/90 betragen. Die Wärmebehandlung scheint vorerst nicht ausschlaggebend zu sein: RuZn₁₀ ist schon ab 723 K herstellbar. Es gelang millimetergroße Kristalle zu erhalten, in dem die Proben über 1250 K kurz aufgeschmolzen und bei niedrigeren Temperaturen getempert, langsam abgekühlt oder abgeschreckt wurden (siehe Abb. 3.1).



(a) eg21b



(b) de01

Abb. 3.1.: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zweier Proben von RuZn₁₀.

Die Probe eg21b wurde einer thermischen Analyse unterzogen: ein kleiner Teil der Probe eg21 wurde zur Tablette gepresst und in eine Quarzglasampulle (Innendurchmesser von 1,5 mm) eingeführt. Die Probe wurde mit einer Rate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 1300 K aufgeheizt und daraufhin mit der gleichen Rate auf Raumtemperatur abgekühlt. Abbildung 3.1(a) zeigt die Probe nach der Analyse.

Die Probe de01 (Abb. 3.1(b)) wurde, wie in Tabelle 3.1 beschrieben, direkt aus den Elementen synthetisiert, mit $50 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ bis 1273 K aufgeheizt und wieder abgekühlt.

Eine Übersicht der Synthese von RuZn_{10} ist in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

Zu beobachten ist, dass alle Proben as** einen kleinen Anteil an ZnO enthalten. Dies wird durch die Synthese erklärt: Alle diese Proben wurden mit Zink-Pulver anstatt Zink-Granalien hergestellt. Der Massenanteil von ZnO in allen Proben ist proportional zu der Menge an Zink welche abgewogen wurde. Es kann aus diesem Grund festgestellt werden, dass das ZnO vor der Synthese in die Probe gelangte. Das Stoffmengenverhältnis der Probe stimmt also nicht mehr, die tatsächliche Masse an elementarem Zink in der Probe ist deutlich kleiner als die abgewogene Masse.

Tab. 3.1.: Probenherstellung von RuZn₁₀.

Präparat	$x_{\text{Ru}} / \%$	$m_{\text{Ru}} / \text{mg}$	$m_{\text{Zn}} / \text{mg}$	Temperaturprofil		Phase(n)
eg21	9,1	40,09	259,45	873 K	(3 d)	RuZn ₁₀
eg22	9,1	40,29	260,65	873 K	(3 d)	RuZn ₁₀
de01	12,6	58,94	265,65	1273 K	(1 h)	RuZn ₁₀ + RuZn ₆
de02	9,1	40,26	259,91	1273 K	(1 h)	RuZn ₁₀
de03	13,2	60,12	254,96	1273 K	(1 h)	RuZn ₁₀ + RuZn ₆
de06	10,7	49,31	265,81	1273 K	(1 h)	RuZn ₁₀ + RuZn ₆
de08	9,0	37,97	247,22	1273 K	(3 h)	RuZn ₁₀
de10	12,1	45,83	215,31	1373 K	(3 h)	1030 K (4 d) * RuZn ₁₀ + RuZn ₆
de11	9,1	40,89	263,76	1273 K	(1 h)	RuZn ₁₀
de12	9,1	139,32	900,86	1273 K	(3 h)	1373 K (1 h) RuZn ₁₀
sfru08	9,1	43,10	278,90	1123 K	(1 w)	RuZn ₁₀
sfru15	11,2	81,01	415,88	873 K	(2 d)	RuZn ₁₀ + RuZn ₆
sfru-a	8,0	47,28	351,79	1273 K	(1 h)	923 K (2 m) * RuZn ₁₀
sfru-b	10,0	54,21	315,21	1274 K	(1 h)	923 K (2 m) * RuZn ₁₀
ca301	8,0	34,38	255,50	1273 K	(1 h) *	RuZn ₁₀
ca302	9,0	41,18	269,34	1273 K	(1 h) *	RuZn ₁₀
ca303	10,0	41,42	240,81	1373 K	(1 h) *	RuZn ₁₀
ca304	9,6	42,18	257,35	1373 K	(1 h) *	RuZn ₁₀
ca309	10,0	58,81	342,76	1473 K	(1 h) *	RuZn ₁₀
as02	8,2	60,16	438,29	1323 K	(3 h)	RuZn ₁₀ + ZnO
as03	9,9	73,21	429,64	1323 K	(3 h)	RuZn ₁₀ + ZnO
as04	8,0	23,74	176,66	1223 K	(1 h)	RuZn ₁₀ + ZnO
as05	8,0	23,74	177,23	1223 K	(1 h)	RuZn ₁₀ + ZnO
as06	10,2	31,49	179,56	1223 K	(1 h)	RuZn ₁₀ + RuZn ₆ + ZnO
as07	10,0	30,76	179,27	1223 K	(1 h)	RuZn ₁₀ + RuZn ₆ + ZnO
as09	12,2	35,37	164,76	873 K	(3 d)	RuZn ₁₀ + RuZn ₆ + ZnO
as10	8,1	59,97	440,43	873 K	(3 d)	RuZn ₁₀ + ZnO
as11	8,1	60,09	441,26	873 K	(3 d)	RuZn ₁₀ + ZnO
ca321	8,0	118,73	883,32	723 K	(3 w) *	RuZn ₁₀
ca322	10,8	159,97	851,98	723 K	(3 w) *	RuZn ₁₀ + RuZn ₆
ca323	12,4	174,19	794,16	723 K	(2 w) *	RuZn ₁₀ + RuZn ₆
ca326	7,5	52,65	420,02	723 K	(1 w) *	Ru ₇ Zn ₉₇ + RuZn ₁₀
ca327	7,9	61,51	461,53	723 K	(1 w) *	RuZn ₁₀
sjy04	7,2	51,32	428,01	723 K	(2 w) *	Ru ₇ Zn ₉₇ + RuZn ₁₀
sjy05	8,0	58,14	432,88	723 K	(2 w) *	RuZn ₁₀
sjy06	7,4	105,12	847,63	723 K	(1 w) *	Ru ₇ Zn ₉₇ + RuZn ₁₀
sjy07	10,0	144,36	840,63	723 K	(1 w) *	RuZn ₁₀
sjy08	12,0	183,15	865,89	723 K	(4 w) *	RuZn ₁₀ + RuZn ₆
sjy11	8,0	34,02	254,67	723 K	(2 w) *	RuZn ₁₀
sjy12	7,5	31,73	251,57	723 K	(2 w) *	Ru ₇ Zn ₉₇ + RuZn ₁₀
camk37	8,0	33,26	247,46	723 K	(3 w) *	RuZn ₁₀
camk38	12,5	53,15	239,79	723 K	(3 w) *	RuZn ₁₀ + RuZn ₆

* Diese Proben wurden anschließend abgeschreckt.

3.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

RuZn₁₀ koexistiert mit RuZn₆ auf der zinkärmeren Seite, mit Ru₇Zn₉₇ (unterhalb 783 K) auf der zinkreicheren Seite, sowie mit reinem Zn oberhalb 783 K. Es gelang Proben phasenrein zu erhalten, wobei Unterschiede zwischen beiden Diffraktogrammen zu sehen sind (Abb. 3.2). Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mehrerer Pulverproben sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Gitterparameter von RuZn₁₀ zeigen keine einheitliche Variation. Dennoch steigt das Volumen pro Atom mit dem Stoffmengenanteil leicht an. Die Ergebnisse des Hebelgesetzes für Phasendiagramme grenzen die Phasenbreite zwischen 7,6 und 10,0 % Ruthenium-Stoffmengenanteil ein. Es muss berücksichtigt werden, dass die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen, in Bezug auf die Gewichtung, ungenau sind. Daten der Einkristallanalyse bestätigen die Anwesenheit einer Phasenbreite ($0,075 < x_{\text{Ru}} < 0,095$).

Tab. 3.2.: Gitterparameter der Phase RuZn₁₀ mit koexistierenden Phasen. Als Startparameter wurden die Daten der Kristalle **1**, **2** und **3** verwendet (siehe Tab. 3.3)

$x_{\text{Ru}} / \%$ Probe		Kristall 1			
		7,2 sjy04	7,5 ca326	7,9 ca327	9,0 ca302
Ru ₇ Zn ₉₇	a / pm	1822,96(7)	1822,7(3)	-	-
	$R_{\text{B}} / \%$	5,143	4,174	-	-
	$w / \%$	36,1(4)	7,9(2)	-	-
Ru ₂₈ Zn ₂₅₄	a / pm	1289,50(6)	1289,59(6)	1291,31(6)	1292,16(9)
	c / pm	5785,7(4)	5782,8(4)	5772,2(3)	5760,1(4)
	$V_{\text{EZ}} / 10^6 \text{ pm}^3$	8331,666	8328,640	8335,521	8328,978
	$V_{\text{at}} / 10^6 \text{ pm}^3$	14,77	14,77	14,78	14,77
	$R_{\text{B}} / \%$	6,785	5,791	6,138	5,741
	$w / \%$	63,9(3)	92(1)	100	100
		$R_{\text{P}} / \%$	9,303	8,525	8,877
		$R_{\text{wP}} / \%$	12,179	11,677	11,439
$x_{\text{Ru}} / \%$ Probe		Kristall 2		Kristall 3	
		9,0 de08	9,1 de02	10,7 de06	12,4 ca323
Ru ₂₈ Zn ₂₅₄	a / pm	1292,3(1)	1292,86(8)	1294,33(5)	1294,36(6)
	c / pm	5753,0(5)	5753,0(4)	5759,1(3)	5758,9(4)
	$V_{\text{EZ}} / 10^6 \text{ pm}^3$	8321,110	8327,793	8355,539	8355,531
	$V_{\text{at}} / 10^6 \text{ pm}^3$	14,75	14,77	14,81	14,81
	$R_{\text{B}} / \%$	5,591	5,672	4,652	5,174
	$w / \%$	100	100	82,6(2)	43,2(8)
RuZn ₆	a / pm	-	-	1556,18(8)	1556,31(4)
	$R_{\text{B}} / \%$	-	-	4,855	6,354
	$w / \%$	-	-	17,4(9)	56,8(8)
		$R_{\text{P}} / \%$	9,798	8,381	9,397
		$R_{\text{wP}} / \%$	12,991	10,907	12,449
					8,332
					11,700

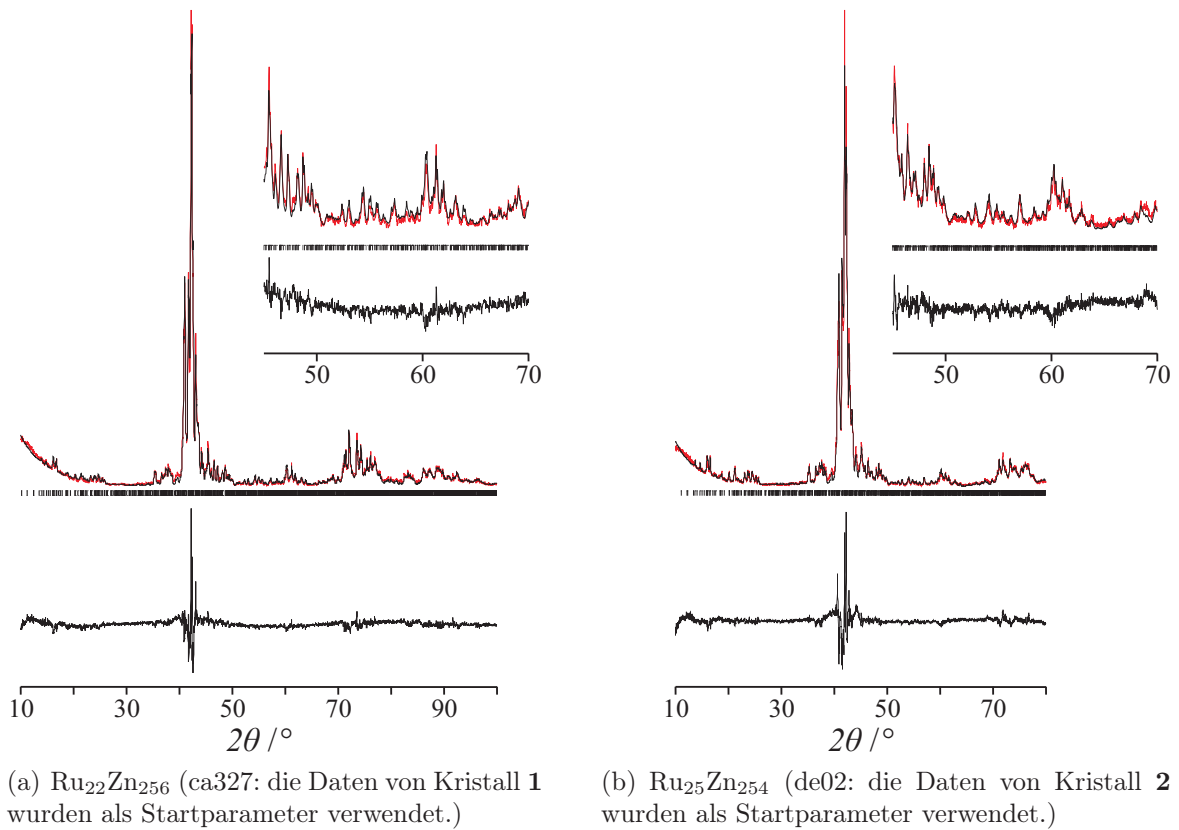


Abb. 3.2.: Gemessenes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm (oben), Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (unten) und Reflektionslagen (Mitte). Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 45° und 70° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tab. 3.2 gegeben.

RuZn_{10} schmilzt bei ca. 1250 K. Abbildung 3.3 zeigt einen zusätzlichen thermischen Effekt beim Aufheizen bei 1230 K, bevor es zur Schmelze kommt. Die Probe hatte einen Ruthenium-Stoffmengenanteil von 0,08 und lag nahe der zinkreicheren Grenze des Homogenitätsgebiets. Die Probe verlor ab 1230 K Zink bis die Zusammensetzung der Phase die rutheniumreichere Grenze erreicht. Nur dann kommt es zur Schmelze. Beim Abkühlen bildet sich die rutheniumreiche RuZn_{10} -Phase und reichert sich an Zink an, was den Verlauf der Abkühlkurve ebenfalls erklärt.

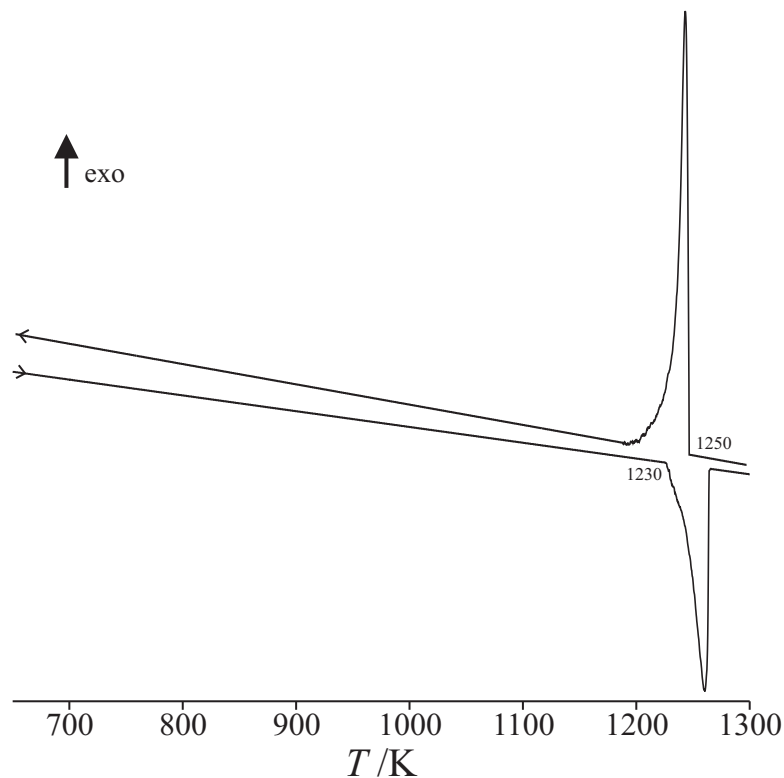


Abb. 3.3.: Thermogramme von RuZn_{10} (ca327).

3.3. Kristallstruktur und Strukturbeschreibung

Die Kristallstrukturdaten von RuZn₁₀ wurden anhand von Einkristallen verfeinert. Kristalle wurden mit einem Flächendetektordiffraktometer (IPDS - STOE & Cie) auf ihre Qualität überprüft. Eine Testmessung von zwölf ausgewählten Kristallen wurde mit Hilfe des IPDS-II (STOE & Cie) durchgeführt. Dabei wurden die Gitterparameter und das Bravais-Gitter ermittelt. Bei einer Elementarzelle von ca. $12,92(1) \times 12,92(1) \times 57,5(3) \text{ \AA}^3$ wurde ein Abstand von 135 mm gewählt. Die Daten der Testmessung und der bekannte Abstand ermöglichten die Optimierung der Messparameter (ϕ , $\omega_{\min.}$ und $\omega_{\max.}$). Eine Absorptionskorrektur wurde, unter Vorgabe der groben Gestalt des Kristalls, welche mit X-Shape [40] optimiert wurde, durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELX97 -Sund -L. [41] Die Atomlagen sowie die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter wurden verfeinert. Die Besetzungsfaktoren aller Lagen wurden nacheinander freigegeben. Bei einem Wert zwischen 0,95 und 1,05 wurde die Lage als voll besetzt festgehalten. Zwölf Kristalle wurden gemessen, da die qualitativen Unterschiede jedoch gering waren, werden im folgenden lediglich drei Kristalle exemplarisch beschrieben. Nach der vollständigen Verfeinerung von 297 bis 338 Variablen konnten $wR(F^2)(\text{all})$ -Werte von 12,14, 10,15 bzw. 18,43 erreicht werden. Die kristallographischen Daten der Strukturbestimmung sind der Tabelle 3.3 zu entnehmen.

RuZn₁₀ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Elementarzelle mit Gitterparametern von $a = 1292(1) \text{ pm}$ und $c = 5760(15) \text{ pm}$ umfasst 564 Atome (Pearson-Symbol: $hP564 - 8$), welche auf 50 kristallographisch unabhängigen Lagen ($5 \times \text{Ru}$, $3 \times \text{M (Ru/Zn)}$, $42 \times \text{Zn}$) liegen. Die Atomlagen 38, 39, 40 und 41, welche auffällig große Auslenkungsellipsoiden aufweisen, wurden aufgespalten. Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in den Tabellen B.2, B.4 und B.6 wiedergegeben.

Alle gemessenen Kristalle der Verbindung RuZn₁₀ haben genaue Summenformeln zwischen Ru₂₁Zn₂₅₇ und Ru₂₆Zn₂₅₂. Die Verbindung besitzt ein Homogenitätsgebiet, welches sich von 0,075 bis 0,095 Ruthenium-Stoffmengenanteil erstreckt.

Um das ganze Homogenitätsgebiet abzudecken, wird die Formel $\text{Ru}_{21+\delta}\text{Zn}_{261-\delta'}$ mit $0 \leq \delta \leq 5$ und $4 \leq \delta' \leq 9$ verwendet. Diese Formel bezieht sich auf die asymmetrische Einheit. Die Lagen 09, 20 und 21 sind gemischtbesetzt, wobei sich die Besetzung von $\frac{1}{2} \times \text{Ru} + \frac{1}{2} \times \text{Zn}$ nach $1 \times \text{Ru}$ erstreckt. Die Besetzung der Lage 37 variiert von 0 bis 1. Die Lage 38 und 43 sind nur zu $\frac{2}{3}$ besetzt. Um das Lesen zu vereinfachen wird aber weiterhin von RuZn_{10} gesprochen.

- Die Struktur von $\text{Ru}_{21}\text{Zn}_{257}$ gleicht der von Kristall **1**. Es ist davon auszugehen, dass die drei gemischtbesetzten Lagen 09, 20 und 21 nur zur Hälfte von Ruthenium besetzt sind, die Lage 37 vollbesetzt mit Ruthenium ist, so dass der Cluster **3** isotyp zum β -Messing-Cluster ist und das hexagonale Prisma stark fehlgeordnet ist, sowie dass die Atome Zn47 vollständig die 4*f*-Lage besetzen.
- Die Struktur von $\text{Ru}_{26}\text{Zn}_{252}$ ähnelt der von Kristall **3**. Es ist anzunehmen, dass die Lagen 09, 20 und 21 vollständig von Ruthenium besetzt sind, der Cluster **3** isotyp zu einem voll ausgeordneten γ -Messing-Cluster ist (da die Lage 37 unbesetzt ist) und dass die Atome Zn47 vollständig die 2*d*-Lage besetzen, welche nicht aufgespalten ist.

Tab. 3.3.: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von RuZn₁₀.

	Kristall 1	Kristall 2	Kristall 3
Kristallherkunft (siehe Tab. 3.1)	as01	as03	sjy08
<i>Kristallographische Daten</i>			
Summenformel	Ru _{22,2} Zn _{256,0} RuZn _{11,54}	Ru _{24,9} Zn _{254,0} RuZn _{10,21}	Ru _{25,9} Zn _{252,3} RuZn _{9,74}
Ru-Stoffmengenanteil / %	7,97	8,92	9,31
Raumgruppe (N°)		<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (194)	
<i>Z</i>		2	
Pearsonsymbol		<i>hP</i> 564	
<i>a</i> / pm	1291,44(8)	1292,94(6)	1292,76(11)
<i>c</i> / pm	5775,3(3)	5743,7(2)	5750,9(2)
Volumen / 10 ⁶ pm ³	8341,6(8)	8315,3(6)	8323,4(6)
molare Masse / g·mol ⁻¹	18979,75	19119,95	19115,23
$\rho_{r\ddot{o}}$ / g·cm ⁻³	7,556	7,636	7,627
μ / mm ⁻¹	37,899	37,97	37,790
<i>Datensammlung</i>			
Kristallgröße / μm^3	50 × 80 × 110	30 × 40 × 100	30 × 30 × 60
Diffraktometer		IPDS II (STOE & Cie)	
Temperatur / K		293(2)	
Strahlung		Mo–K α	
Monochromator		Graphit	
Abstand Kristall-IP / mm		135	
$2\theta_{\text{max.}}$ / °		51,55	
ϕ ; $\omega_{\text{min.}}$ – $\omega_{\text{max.}}$; $\Delta\omega$ / °	32 ; 55 - 110 ; 0,5	104 ; 65 - 125 ; 0,5	16 ; 5 - 70 ; 0,5
Erfasste Reflexe	$-15 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-68 \leq l \leq 61$	$-15 \leq h \leq 12$ $-4 \leq k \leq 13$ $-62 \leq l \leq 68$	$-10 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-62 \leq l \leq 68$
Anzahl der Reflexe	27124	17257	17118
<i>Datenreduktion</i>			
Programm		IPDS II-Software/X-RED	
Absorptionskorrektur		numerisch, X-SHAPE	
max. / min. Transmission	0,1550 / 0,0694	0,4122 / 0,1448	0,3994 / 0,1725
unabhängige Reflexe	2865	2866	2857
$R_{\text{int.}}$	14,63	9,62	17,58
<i>Verfeinerung</i>			
Programm		SHELXS, XL-97	
verfeinert nach		$ F_0 ^2$	
Reflexe $I_0 > 2\sigma(I_0)$	2212	2084	1860
Variable	308	338	297
$R(F)(I_0 > 2\sigma(I_0))$	4,84	3,95	7,68
$R(F)(\text{all})$	6,32	5,92	11,36
$wR(F^2)(\text{all})$	12,14	10,15	18,43
Goodness of fit	0,994	0,943	0,994
$\Delta\rho_{\text{max.}}/10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$	2,072	2,015	2,693
$\Delta\rho_{\text{min.}}/10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$	–1,568	–2,077	–2,108
Extinktionskoeffizient	0,000032(6)	0,000087(8)	0,000016(7)
$1/w = \sigma^2(F_o^2) + (0,1(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3)^2$			

Die Kristallstruktur von RuZn_{10} wird mittels fünf verschiedener Cluster beschrieben. Die interatomaren Abstände sind den Verfeinerungsdaten von Kristall **2** entnommen.

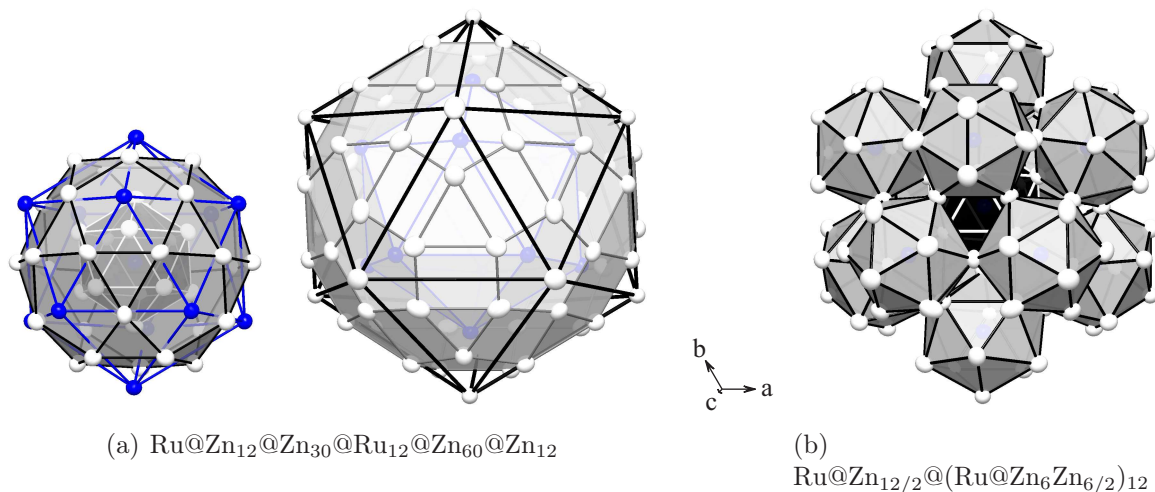
Der Cluster **1** enthält 127 Atome, 13 Ru- und 114 Zn-Atome und wird aus 5 Schalen aufgebaut (siehe Abb. 3.4(a)):

- Das Zentrum dieses Clusters (Ru01) befindet sich im Zellenursprung und um $0\ 0\ \frac{1}{2}$ und ist von einem Zn_{12} -Ikosaeder (Zn02-Zn03) umgeben. Alle zwölf Eckpunkte verknüpfen jeweils fünf Dreiecksflächen, die Vertexkonfiguration ist 3^5 ($12\times$). Der durchschnittliche Abstand Zentrum-Eckpunkt beträgt 256(2) pm.
- Die zweite Schale, ein Ikosidodekaeder, besteht aus 30 Zn-Atomen (Zn04 – Zn07). Zwölf der 32 Flächen sind Fünfecke, die restlichen 20 sind Dreiecke. Die Vertexkonfiguration ist 3535 ($30\times$). Die Abstände zwischen Zentrum und Eckpunkten des Polyeders variieren zwischen 453,9(2) und 469,8(1) pm.
- Über den Fünfecksflächen des Ikosidodekaeders sind zwölf Ru-Atome (Ru08-Ru09) ikosaedrisch angeordnet. In diesem Fall beträgt der durchschnittliche Abstand Zentrum-Eckpunkt 501(2) pm.

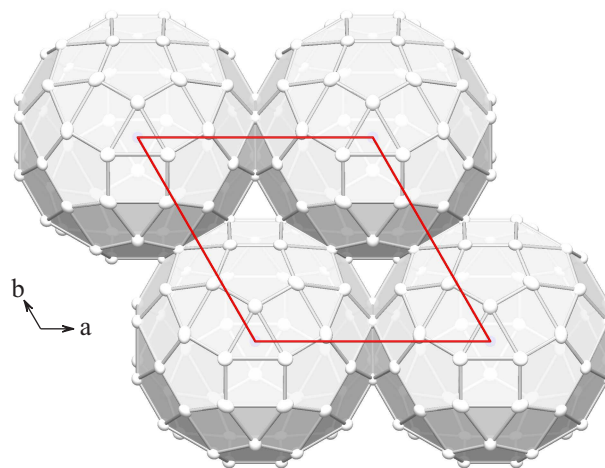
Diese drei inneren Polyeder bilden einen Mackay-Cluster mit der Zusammensetzung $\text{Ru}_{13}\text{Zn}_{42}$. (Abb. 3.4(a).links)

- Die vierte Schale des Clusters **1** besteht aus 60 Atomen (Zn10 – Zn15), die zu einem Rhombenikosidodekaeder bestehend aus 20 Dreiecks-, 30 Vierecks- und zwölf Fünfecksflächen angeordnet sind. Die Vertexkonfiguration ist 3454 ($60\times$). Die Abstände zwischen Zentrum und Eckpunkten des Polyeders variieren zwischen 657,8(2) und 682,3(1) pm.
- Die Eckpunkte (Zn16-Zn17) der fünften Schale sind über den Fünfecksflächen des Rhombenikosidodekaeders ikosaedrisch angeordnet. Der durchschnittliche Abstand Zentrum-Eckpunkt beträgt 759(2) pm.

Eine weitere Möglichkeit den Cluster **1** zu beschreiben, ist, Ikosaeder um alle 13 Ru-Atome zu bilden (siehe Abb. 3.4(b)): das innere Ikosaeder ist über die Eckpunkte mit den zwölf äußeren Ikosaedern kondensiert, welche ebenfalls über ihre Ecken mit jeweils fünf Nachbarn der äußeren Schale verknüpft sind.

Abb. 3.4.: Cluster **1**: $\text{Ru}_{13}\text{Zn}_{114}$.

Wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, kondensieren die Cluster **1**, deren Durchmesser ca. 1,5 nm beträgt, über Vierecksflächen des Rhombenikositodekaeders bzw. Kanten des größten Ikosaeders, welche sich in der selben xz -Spiegelebene wie die Vierecksflächen befinden, zu Schichten um $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$ miteinander.

Abb. 3.5.: Anordnung des Clusters **1** bei $z = 0$.

Die kristallographischen Daten der 17 symmetrisch unabhängigen Atomlagen des Clusters **1** sind in Tabelle 3.4 wiedergegeben. Die Abstände zwischen dem Zentrum und den Eckpunkten der verschiedenen Schalen, sowie die interatomaren Abstände innerhalb des Clusters sind der Tabelle 3.5 zu entnehmen.

Tab. 3.4.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) im Cluster **1** für RuZn₁₀ (Kristalle **1**, **2** und **3**: siehe Tab. 3.3).

Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Ru01	2 <i>a</i>	1	0	0	0	304(6)
		1	0	0	0	230(6)
		1	0	0	0	288(11)
Zn02	12 <i>k</i>	1	0,07127(8)	0,14254(15)	0,03456(3)	379(4)
		1	0,07058(8)	0,14117(16)	0,03473(3)	279(4)
		1	0,07063(14)	0,1413(3)	0,03455(5)	340(7)
Zn03	12 <i>k</i>	1	0,22683(15)	0,11342(8)	0,00834(3)	395(4)
		1	0,22589(16)	0,11295(8)	0,00831(3)	288(4)
		1	0,2257(3)	0,11284(15)	0,00831(5)	355(7)
Zn04	12 <i>k</i>	1	0,14980(16)	0,07490(8)	0,07243(4)	414(4)
		1	0,14970(18)	0,07485(9)	0,07344(3)	328(4)
		1	0,1533(3)	0,07665(17)	0,07281(6)	400(8)
Zn05	24 <i>l</i>	1	0,31607(11)	0,27397(12)	0,04529(2)	417(3)
		1	0,31697(12)	0,27081(12)	0,04547(2)	313(3)
		1	0,3181(2)	0,2704(2)	0,04555(4)	389(6)
Zn06	12 <i>k</i>	1	0,19606(8)	0,39213(17)	0,02788(3)	416(4)
		1	0,19611(9)	0,39221(17)	0,02767(3)	310(4)
		1	0,19602(16)	0,3920(3)	0,02787(6)	388(8)
Zn07	12 <i>i</i>	1	0,36482(14)	0,36482(14)	0	409(4)
		1	0,36339(14)	0,36339(14)	0	306(4)
		1	0,3629(3)	0,3629(3)	0	372(7)
Ru08	12 <i>k</i>	1	0,13639(5)	0,27278(10)	0,06922(2)	324(3)
		1	0,13726(5)	0,27451(11)	0,068639(18)	243(3)
		1	0,13748(10)	0,2750(2)	0,06833(4)	314(5)
M09	12 <i>k</i>	0,62(2)*	0,44203(12)	0,22102(6)	0,01678(3)	359(5)
		1*	0,44079(11)	0,22040(5)	0,016396(19)	248(3)
		1*	0,4404(2)	0,22022(11)	0,01609(4)	323(5)
Zn10	12 <i>k</i>	1	0,08171(9)	0,16343(18)	0,10924(4)	473(5)
		1	0,08455(10)	0,1691(2)	0,10968(3)	411(5)
		1	0,08039(17)	0,1608(3)	0,10868(6)	404(8)
Zn11	24 <i>l</i>	1	0,34001(11)	0,47097(11)	0,06558(3)	457(4)
		1	0,34273(12)	0,47008(12)	0,06478(2)	392(3)
		1	0,3444(2)	0,4696(2)	0,06487(5)	487(7)
Zn12	24 <i>l</i>	1	0,31986(11)	0,28059(12)	0,09302(3)	446(3)
		1	0,31686(14)	0,28410(14)	0,09308(2)	447(4)
		1	0,3106(2)	0,2901(3)	0,09340(4)	477(7)
Zn13	12 <i>k</i>	1	0,49863(18)	0,24931(9)	0,06273(4)	486(5)
		1	0,50481(18)	0,25240(9)	0,06142(3)	354(4)
		1	0,5123(3)	0,25617(17)	0,06026(6)	405(8)
Zn14	12 <i>k</i>	1	0,54559(8)	0,45441(8)	0,03158(4)	437(5)
		1	0,54835(9)	0,45165(9)	0,03184(3)	328(4)
		1	0,54742(16)	0,45258(16)	0,03229(6)	398(8)
Zn15	12 <i>k</i>	1	0,40971(9)	0,59029(9)	0,01300(4)	471(5)
		1	0,40797(8)	0,59203(8)	0,01245(3)	318(4)
		1	0,40938(16)	0,59062(16)	0,01270(6)	387(8)
Zn16	12 <i>k</i>	1	0,20283(9)	0,40566(17)	0,10545(4)	470(5)
		1	0,20500(10)	0,4100(2)	0,10488(3)	450(5)
		1	0,2033(2)	0,4066(4)	0,10610(7)	546(11)
Zn17	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,02599(6)	391(7)
		1	0,66667	0,33333	0,02529(6)	317(7)
		1	0,66667	0,33333	0,02364(11)	362(13)

* $Bes_{\text{Ru}}, Bes_{\text{Zn}} = 1 - Bes_{\text{Ru}}$

Ru01-	Zn02	254,5(2)	6×	Zn06-	Ru09	258,9(2)	1×	Zn12-	Zn40	228,4(11)	1×		
	- Zn03	257,4(2)	6×		- Zn11	269,1(2)	2×		- Ru08	266,3(2)	1×		
	- Zn04	453,9(2)	6×		- Ru08	269,7(2)	1×		- Zn44	271,6(2)	1×		
	- Zn05	464,0(1)	12×		- Zn03	278,2(3)	1×		- Zn04	272,3(2)	1×		
	- Zn06	467,0(2)	6×		- Zn15	280,5(2)	2×		- Zn05	274,0(2)	1×		
	- Zn07	469,8(1)	6×		- Zn02	284,0(3)	1×		- Zn46	274,2(2)	1×		
	- Ru08	499,9(1)	6×		- Zn07	285,5(2)	2×		- Zn16	274,9(3)	1×		
	- Ru09	502,5(1)	6×		- Zn05	289,9(1)	2×		- Zn10	277,0(2)	1×		
	- Zn10	657,8(2)	6×		Zn07-	Ru09	267,5(2)		2×	- Zn11	278,1(2)	1×	
	- Zn11	659,5(1)	12×			- Zn14	276,3(2)		2×	- Zn25	297,1(2)	1×	
	- Zn12	661,9(1)	12×			- Zn15	280,7(2)		2×	- Zn38	299,1(10)	1×	
	- Zn13	666,3(2)	6×			- Zn05	281,0(1)		2×	Zn13-	Zn42	260,9(3)	1×
	- Zn14	680,5(1)	12×			- Zn03	284,9(2)		2×		- Zn40	263,1(11)	1×
	- Zn15	682,3(1)	12×			- Zn06	285,5(2)		2×		- Ru09	268,3(2)	1×
	- Zn16	757,4(2)	6×		Ru08-	Zn02	245,4(2)		1×		- Zn46	268,6(2)	2×
	- Zn17	760,4(1)	6×			- Zn16	257,6(2)		1×		- Zn05	271,5(1)	2×
	Zn02-	Ru08	245,4(2)			1×	- Zn11		260,4(1)	2×	- Zn17	275,5(3)	1×
- Ru01		254,5(2)	1×	- Zn10		263,6(2)	1×	- Zn14	289,6(2)	2×			
- Zn03		264,8(2)	1×	- Zn12		266,3(1)	2×	Zn14-	Zn17	267,7(2)	1×		
- Zn03		268,3(2)	2×	- Zn04		268,0(2)	2×		- Zn15	272,5(2)	1×		
- Zn02		273,8(2)	2×	- Zn06		269,7(2)	1×		- Ru09	273,9(1)	2×		
- Zn04		275,7(2)	2×	- Zn05		269,9(1)	2×		- Zn07	276,3(2)	2×		
- Zn05		282,8(2)	2×	M09 -		Zn03	245,1(2)		1×	- Zn46	278,5(3)	1×	
- Zn06	284,0(3)	1×	- Zn17			258,1(1)	1×	- Zn05	283,5(1)	2×			
Zn03-	Ru09	245,1(2)	1×			- Zn06	258,9(2)	1×	- Zn13	289,6(2)	2×		
	- Ru01	257,4(2)	1×			- Zn05	261,1(2)	2×	Zn15-	Zn50	270,3(3)	1×	
	- Zn02	264,8(2)	1×			- Zn07	267,5(1)	2×		- Zn14	272,5(2)	1×	
	- Zn02	268,3(2)	2×			- Zn13	268,3(2)	1×		- Zn17	273,7(3)	1×	
	- Zn03	270,4(1)	2×			- Zn14	273,9(1)	2×		- Ru09	277,6(1)	2×	
	- Zn05	277,6(2)	2×			- Zn15	277,6(1)	2×		- Zn06	280,5(2)	2×	
	- Zn06	278,2(3)	1×			Zn10-	Zn21	256,7(3)	1×	- Zn07	280,7(2)	2×	
- Zn07	284,9(2)	2×	- Ru08		263,6(2)		1×	- Zn15	289,5(1)	2×			
Zn04-	Ru08	268,0(2)	2×		- Zn16		271,1(3)	1×	Zn16-	Zn35	244,4(3)	1×	
	- Zn12	272,3(2)	2×		- Zn25		274,2(3)	2×		- Ru08	257,6(2)	1×	
	- Zn10	274,8(3)	2×		- Zn04		274,8(2)	2×		- Zn10	271,1(3)	1×	
	- Zn02	275,7(2)	2×		- Zn22	275,2(2)	1×	- Zn12		274,9(3)	2×		
	- Zn05	286,3(2)	2×		- Zn12	277,0(3)	2×	- Zn48		277,3(1)	2×		
Zn05-	Ru09	261,1(2)	1×		Zn11-	Zn11	242,0(2)	1×	- Zn11	277,4(2)	2×		
	- Zn11	266,9(2)	1×			- Ru08	260,4(1)	1×	- Zn44	288,6(2)	2×		
	- Ru08	269,9(2)	1×	- Zn05		266,9(2)	1×	- Zn49	292,1(2)	1×			
	- Zn13	271,5(3)	1×	- Zn06		269,1(2)	1×	Zn17-	Ru09	258,1(1)	3×		
	- Zn12	274,0(2)	1×	- Zn50		275,1(2)	1×		- Zn14	267,6(1)	3×		
	- Zn03	277,6(2)	1×	- Zn16		277,4(2)	1×		- Zn15	273,7(3)	3×		
	- Zn07	281,0(1)	1×	- Zn12		278,1(2)	1×		- Zn13	275,5(3)	3×		
	- Zn02	282,8(2)	1×	- Zn11		278,5(2)	1×						
	- Zn14	283,5(1)	1×	- Zn46		279,7(2)	1×						
	- Zn04	286,3(2)	1×	- Zn48		291,7(2)	1×						
	- Zn06	289,9(3)	1×										
	- Zn05	290,5(2)	1×										

Der Cluster **2** besteht aus 5 Atomen und kommt vier mal in der Elementarzelle um $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z + \frac{1}{2}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{z} + \frac{1}{2}$ vor. Das Zentralatom (Zn49) ist von einem aus den Atomen Zn48 und Zn50 gebildeten Tetraeder umgeben (Abb. 3.6). Die kristallographischen Daten der drei symmetrisch unabhängigen Atomlagen, die diesen Cluster bilden, sind in Tabelle 3.6 zu finden.

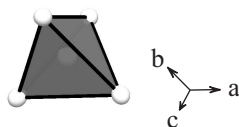


Abb. 3.6.: Cluster **2** bei $z = 0,0959$.

Tab. 3.6.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) im Cluster **2** für RuZn₁₀ (Kristalle **1**, **2** und **3**: siehe Tab. 3.3).

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Zn48	12k	1	0,45075(8)	0,54925(8)	0,11108(4)	419(5)
		1	0,45009(9)	0,54991(9)	0,11067(3)	357(5)
		1	0,44872(17)	0,55128(17)	0,11008(6)	408(8)
Zn49	4f	1	0,33333	0,66667	0,09587(6)	456(8)
		1	0,33333	0,66667	0,09587(6)	384(8)
		1	0,33333	0,66667	0,09589(11)	452(15)
Zn50	4f	1	0,33333	0,66667	0,04887(6)	407(7)
		1	0,33333	0,66667	0,04942(5)	320(7)
		1	0,33333	0,66667	0,04950(11)	414(14)

Das Tetraeder befindet sich um $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ bzw. $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$ ($z = 0,0959$) in der Hälfte der Mulden, welche drei Cluster **1** zwischeneinander bilden (siehe Abb. 3.7). Der Cluster **2** füllt diese Mulde, in dem die Eckpunkte einen interatomaren Abstand von denen des Clusters **1** entfernt sind. Die interatomaren Abstände innerhalb des Clusters sowie zu den benachbarten Clustern sind in Tabelle 3.7 wiedergegeben.

Tab. 3.7.: Interatomare Abstände (in pm) kleiner als 300 pm im Cluster **2** für RuZn₁₀.

Zn49- Zn50	266,8(4)	1×
- Zn48	274,9(1)	3×
- Zn16	292,1(2)	3×
Zn48- Zn38	262,3(9)	2×
- Zn44	266,6(2)	2×
- Zn46	269,5(2)	1×
- Zn49	275,0(2)	1×
- Zn16	277,3(1)	2×
- Zn35	287,3(2)	2×
- Zn11	291,7(2)	2×
Zn50- Zn49	266,8(4)	1×
- Zn15	270,2(3)	3×
- Zn11	275,0(1)	6×

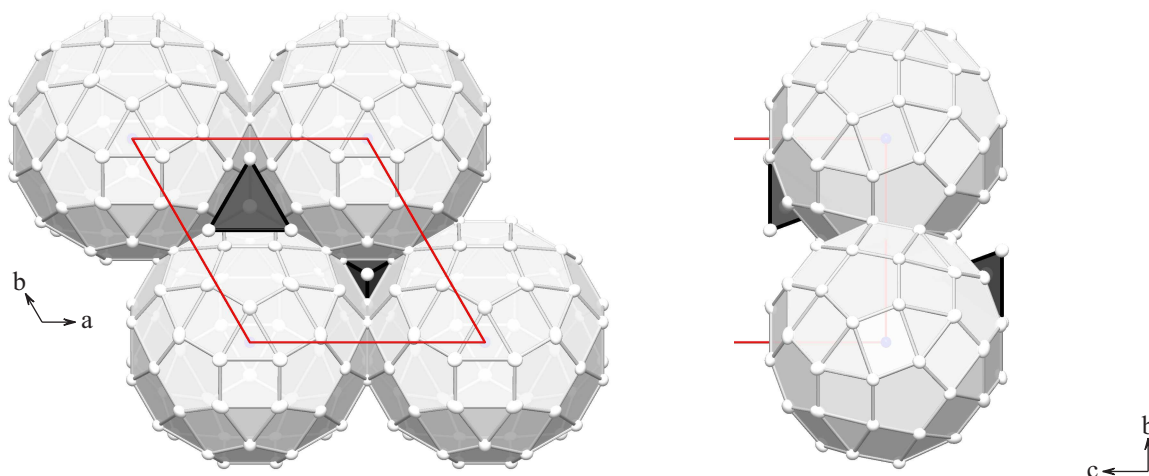


Abb. 3.7.: Anordnung der Cluster **1** und **2** bei $-0,11 \leq z \leq 0,11$.

Der Cluster **3** besteht aus 27 bzw. 26 Atomen, isotyp zum β - bzw. γ -Messing-Cluster. (siehe Abb. 3.8) Das Zentrum dieses Clusters liegt auf einer $4f$ -Lage um $\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0,1404(1)$. Die kristallographischen Daten der zehn symmetrisch unabhängigen Atomlagen, welche notwendig sind um diesen Cluster zu bilden, sind in Tabelle 3.9 zu finden.

- Der Cluster **3a** (Abb. 3.8(a)) ist isotyp zu einem β -Cluster: Er besteht aus einem Zentralatom (Ru37), welches von zwei ähnlich großen Tetraedern (Zn38-Zn39 und Zn42-Zn43) umgeben ist. Diese zwei Tetraeder bilden zusammen einen verzerrten Kubus. Dieser ist von einem Oktaeder (Zn40-Zn41) umgeben. Die Abstände Zentrum-Eckpunkte aller drei Polyeder (IT, OT und OH) liegen zwischen 256,2(4) und 266,6(6) pm. Die Eckpunkte der drei inneren Polyeder bilden zusammen ein zweifach überdachtes hexagonales Prisma. Dieses Ru@Zn₁₄-Polyeder ist kuboktaedrisch von Zn-Atomen (Zn44 – Zn46) umgeben.

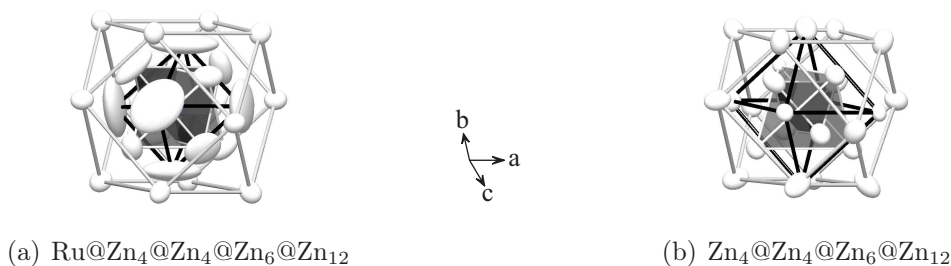


Abb. 3.8.: Cluster **3**: RuZn₂₆ bzw. Zn₂₆.

Wie schon in Abbildung 3.8(a) zu sehen war, sind die Auslenkungsellipsoide der Eckpunkte des zweifach überdachten hexagonalen Prismas auffällig groß (Abb. 3.9(a)). Es gelang, die Atomlagen 38, 39, 40 und 41 aufzuspalten (siehe Abb. 3.9(b)). Die kristallographischen Daten der symmetrisch unabhängigen Atomlagen nach der Aufspaltung sind in Tabelle 3.10 zu finden.

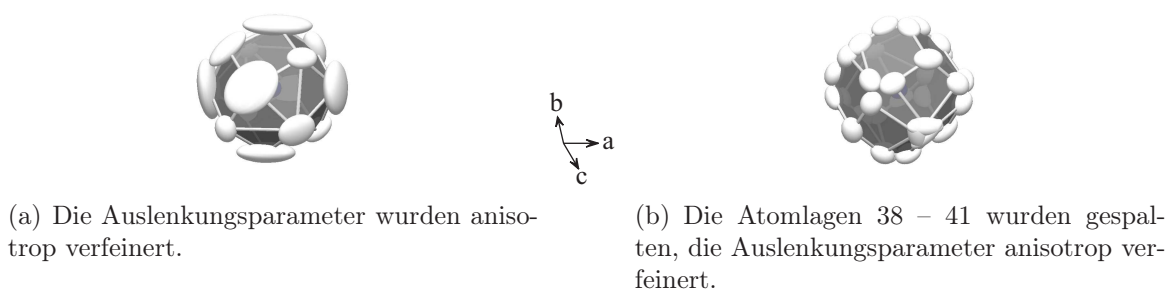


Abb. 3.9.: Darstellung des zweifach überdachten hexagonalen Prismas im Cluster **3a**.

Die Lagefehlordnung der Lagen 38, 40 und 41 ist in den Abbildungen 3.10(a) und 3.10(b) deutlich zu sehen. Die mit Jana2000 erstellten Fourier-Karten zeigen die berechneten Elektronendichteverteilungen.

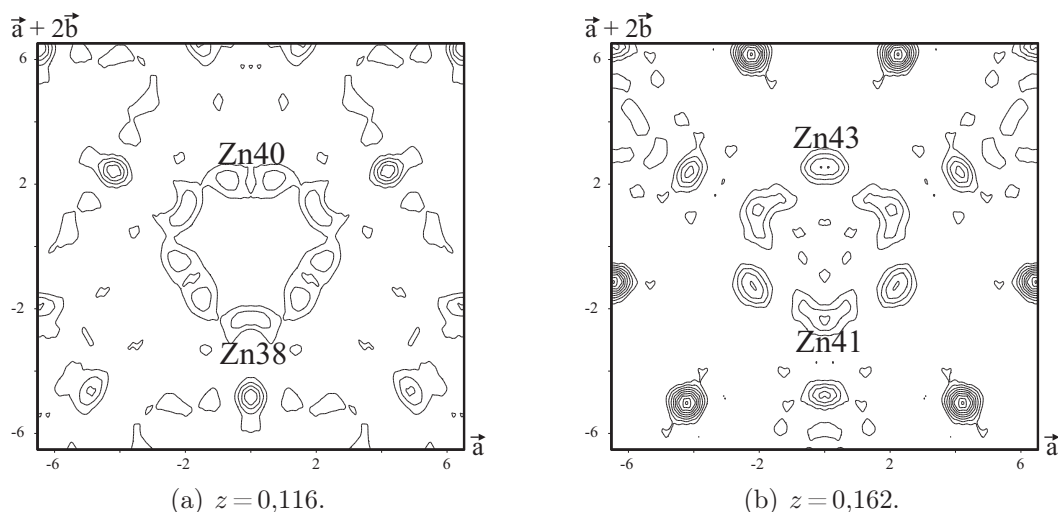
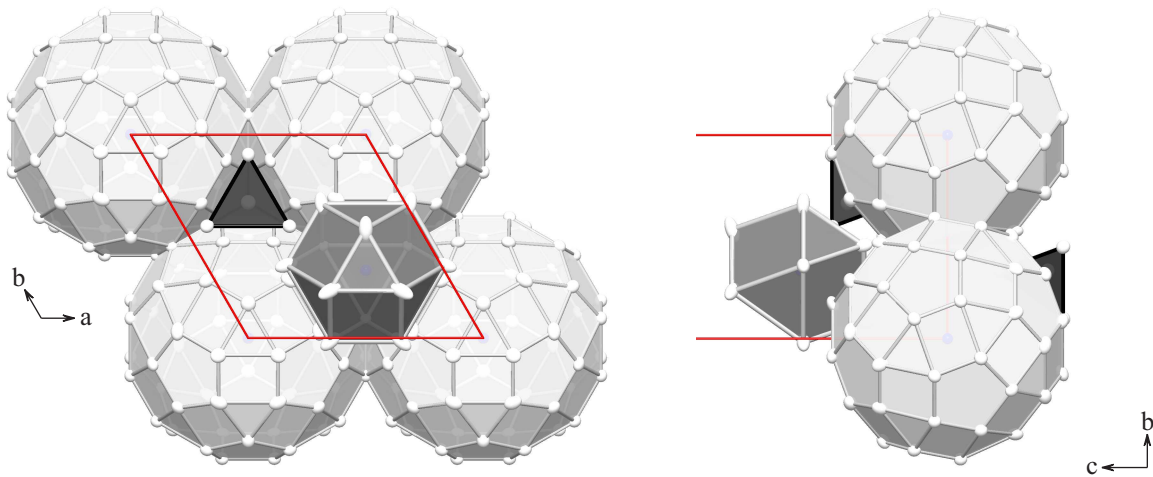


Abb. 3.10.: Fourier-Karten parallel (0 0 1) hergestellt mit dem Programm Jana2000 für den Kristall **1**. Die Karten sind auf der 4*f*-Lage Ru37 zentriert.

Der Cluster **3** befindet sich um $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ bzw. $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{z}$ ($z = 0,1404(1)$) über der zweiten Mulde, welche drei Cluster **1** untereinander bilden (siehe Abb. 3.11). Die Cluster **1** und **3** nähern sich einander bis auf interatomare Kontakte.


 Abb. 3.11.: Anordnung der Cluster **1**, **2** und **3** bei $-0,11 \leq z \leq 0,25$.

 Tab. 3.9.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) im Cluster **3** für RuZn₁₀ (Kristalle **1**, **2** und **3**: siehe Tab. 3.3).

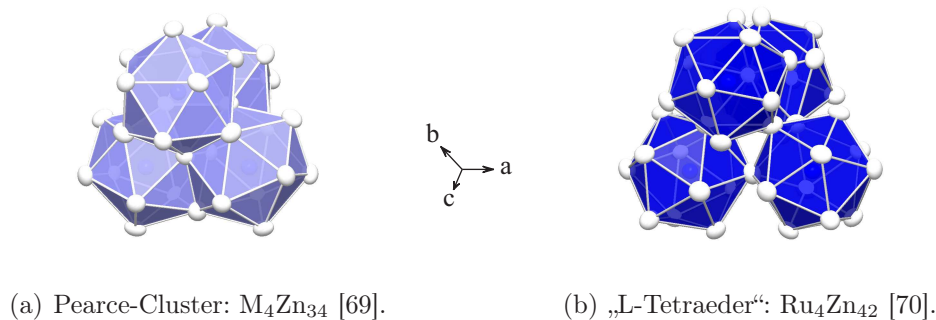
Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Ru37	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,14024(7)	350(9)
		0,689(14)	0,66667	0,33333	0,14038(8)	256(16)
		0,22(2)	0,66667	0,33333	0,1404(3)	320(70)
Zn38'	12 <i>k</i>	0	-	-	-	-
		0,311(14)	0,5941(8)	0,4059(8)	0,1295(2)	400(40)
		0,850(18)	0,5923(2)	0,4077(2)	0,12885(8)	480(19)
Zn39'	4 <i>f</i>	0	-	-	-	-
		0,311(14)	0,66667	0,33333	0,1685(3)	270(50)
		0,86(3)	0,66667	0,33333	0,16809(15)	470(30)
Zn38	12 <i>k</i>	0,71(2)	0,5629(3)	0,4371(3)	0,12146(14)	1070(50)
		0,51(2)	0,5626(6)	0,4374(6)	0,12213(19)	1170(80)
		0	-	-	-	-
Zn39	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,18468(15)	1090(40)
		0,689(14)	0,66667	0,33333	0,1842(2)	880(50)
		0	-	-	-	-
Zn40	12 <i>k</i>	1	0,4682(8)	0,2341(4)	0,1178(2)	2660(100)
		1	0,4552(8)	0,2276(4)	0,1115(3)	1990(60)
		1	0,4452(4)	0,2226(2)	0,10583(8)	556(11)
Zn41	12 <i>k</i>	1	0,5660(4)	0,4340(4)	0,1623(2)	2160(60)
		0,94(2)	0,5576(3)	0,4424(3)	0,16828(14)	980(30)
		1	0,55437(15)	0,44563(15)	0,17059(5)	293(7)
Zn42	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,09441(13)	750(20)
		1	0,66667	0,33333	0,09416(9)	309(12)
		1	0,66667	0,33333	0,09403(8)	201(10)
Zn43	12 <i>k</i>	0,690(17)	0,4468(5)	0,2234(3)	0,15805(11)	650(30)
		0,806(16)	0,4417(4)	0,2208(2)	0,15799(8)	488(19)
		1	0,4380(4)	0,21901(18)	0,15706(7)	434(9)
Zn44	24 <i>l</i>	1	0,3329(3)	0,3567(2)	0,13793(5)	468(7)
		1	0,3410(4)	0,3584(3)	0,13800(4)	584(9)
		1	0,3637(3)	0,3648(3)	0,13856(5)	528(8)
Zn45	12 <i>k</i>	1	0,4518(3)	0,22588(17)	0,20683(7)	473(9)
		1	0,4630(6)	0,2315(3)	0,20612(7)	669(15)
		1	0,5013(5)	0,2507(3)	0,20351(8)	635(14)
Zn46	12 <i>k</i>	1	0,53881(15)	0,46119(15)	0,07787(7)	425(8)
		1	0,54159(17)	0,45841(17)	0,08026(7)	433(9)
		1	0,54661(18)	0,45339(18)	0,08334(7)	440(9)

Tab. 3.10.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) im Cluster **3** für RuZn₁₀ nach der Aufspaltung der Lagen 38, 39, 40 und 41. (Kristalle **1**, **2** und **3**: siehe Tab. 3.3)

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U _{äq}
Ru37	4f	1	0,66667	0,33333	0,14024(4)	323(4)
		0,689(8)	0,66667	0,33333	0,14030(5)	243(10)
		0,222(16)	0,66667	0,33333	0,1403(3)	300(50)
Zn38'	12k	0	-	-	-	-
		0,311(8)	0,5938(5)	0,4062(5)	0,12914(13)	360(20)
		0,778(16)	0,5930(4)	0,4070(4)	0,12892(8)	393(18)
Zn39'	4f	0	-	-	-	-
		0,311(8)	0,66667	0,33333	0,1688(2)	300(30)
		0,778(16)	0,66667	0,33333	0,16774(18)	400(20)
Zn38	24l	0,347(5)	0,5375(3)	0,4112(4)	0,12133(8)	540(20)
		0,236(8)	0,5369(10)	0,4121(9)	0,12231(13)	540(70)
		0,13(2)	0,5565(18)	0,4435(18)	0,1279(6)	490(120)
Zn39	12k	0,333(1)	0,6432(11)	0,3216(5)	0,18469(9)	760(40)
		0,230(3)	0,687(5)	0,343(3)	0,18451(14)	740(130)
	4f	0,21(5)	0,66667	0,33333	0,1827(17)	1000(300)
Zn40	12k	0,333(1)	0,4500(5)	0,2250(3)	0,12363(15)	525(16)
		0,21(2)	0,4504(12)	0,2252(6)	0,1233(5)	420(80)
		0	-	-	-	-
Zn40'	12k	0	-	-	-	-
		0,37(2)	0,4447(8)	0,2223(4)	0,1057(2)	420(40)
		0,867(17)	0,4454(4)	0,2227(2)	0,10581(8)	455(17)
Zn40''	24l	0,333(1)	0,4816(4)	0,2984(5)	0,11481(9)	577(12)
		0,202(16)	0,4800(9)	0,2954(18)	0,11538(16)	400(70)
		0	-	-	-	-
Zn41	12k	0,333(1)	0,5542(3)	0,4458(3)	0,15585(16)	508(17)
		0,18(2)	0,5547(6)	0,4453(6)	0,1554(5)	410(80)
		0	-	-	-	-
Zn41'	12k	0	-	-	-	-
		0,50(3)	0,5545(3)	0,4455(3)	0,17012(13)	356(11)
		1	0,55439(14)	0,44561(14)	0,17060(5)	292(7)
Zn41''	24l	0,333(1)	0,5275(4)	0,3803(5)	0,16546(9)	545(11)
		0,195(11)	0,5232(11)	0,3736(16)	0,16557(17)	450(50)
		0	-	-	-	-
Zn42	4f	1	0,66667	0,33333	0,09429(7)	709(12)
		1	0,66667	0,33333	0,09410(5)	296(7)
		1	0,66667	0,33333	0,09405(7)	203(9)
Zn43	12k	0,688(9)	0,4462(3)	0,22311(13)	0,15803(6)	619(13)
		0,777(9)	0,4419(2)	0,22095(12)	0,15798(4)	439(11)
		0,947(17)	0,4381(3)	0,21906(17)	0,15709(6)	403(14)
Zn44	24l	1	0,33296(13)	0,35642(11)	0,13796(3)	451(3)
		1	0,34076(19)	0,35812(15)	0,13802(2)	572(5)
		1	0,3637(3)	0,3649(3)	0,13858(4)	536(7)
Zn45	12k	1	0,45149(17)	0,22575(9)	0,20686(4)	449(5)
		1	0,4634(3)	0,23171(16)	0,20618(4)	682(8)
		1	0,5011(5)	0,2505(3)	0,20352(8)	640(13)
Zn46	12k	1	0,53855(8)	0,46145(8)	0,07784(4)	426(5)
		1	0,54171(10)	0,45829(10)	0,08026(4)	442(5)
		1	0,54673(17)	0,45327(17)	0,08337(7)	442(9)

Der Cluster **4a** (Abb. 3.12(a)) besteht aus vier paarweise flächenverknüpften Ikosaedern, welche jeweils eine Ru/Zn gemischtbesetzte Lage umgibt, und hat die Summenformel M_4Zn_{34} . Das Ikosaeder um M21 teilt drei Dreiecksflächen mit seinen M20@Zn₁₂-Nachbarn. Letztere sind auch miteinander verknüpft, so dass die Anzahl der Atome von 52 auf 38 reduziert wird. Der Cluster von tetraedrischer Symmetrie ist um eine 4e-Lage (0 0 z) zentriert, welche nicht besetzt ist. Dieser Cluster wurde nach Peter PEARCE benannt. [69] Die kristallographischen Daten der symmetrisch unabhängigen Atomlagen des Clusters **4a** sind in Tabelle 3.11 wiedergegeben. Die Abstände zwischen den Zentren und den Eckpunkten des jeweiligen Ikosaeders, sowie die interatomaren Abstände innerhalb des Ikosaeders und die Abstände zu seinen Nachbarn sind der Tabelle 3.12 zu entnehmen.

Der Cluster **4b** (Abb. 3.12(b)) ist ebenfalls tetraedrisch und besteht aus vier Ikosaedern, welche miteinander über Ecken kondensieren. Vier Ikosaeder (eines davon um Ru31, drei davon um Ru32) teilen sich jeweils ein Atom miteinander. Die Anzahl der Atome verringert sich von 52 auf 46, die Summenformel lautet Ru_4Zn_{42} . Der Cluster ist um eine 4f-Lage ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$) zentriert, welche nicht besetzt ist. Dieser Cluster wurde von KREINER und FRANZEN „L-Tetraeder“ genannt. [70] Die kristallographischen Daten der symmetrisch unabhängigen Atomlagen des Clusters **4b** sind in Tabelle 3.13 zu finden. Die Abstände zwischen den Zentren und den Eckpunkten des jeweiligen Ikosaeders, sowie die interatomaren Abstände innerhalb des Ikosaeders und die Abstände zu seinen Nachbarn sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst.

Abb. 3.12.: Cluster **4a** und **4b** .

Die Cluster **4a** und **4b** bilden, gespiegelt um $z = \frac{1}{4}$ bzw. $\frac{3}{4}$, ein zweidimensionales poröses Netzwerk, wie in Abbildung 3.13 zu sehen ist. Die Ikosaeder um M20, M21 und Ru31, welche bei $z < \frac{1}{4}$ liegen, werden gespiegelt, die Ikosaeder um Ru32 liegen exakt in der Spiegelebene bei $z = \frac{1}{4}$. Die verschiedenen Cluster **4a** und **4b** sind über Ecken (Zn27-Zn28) kondensiert. Das Netzwerk hat die Summenformel Ru₅M₈Zn₁₁₀.

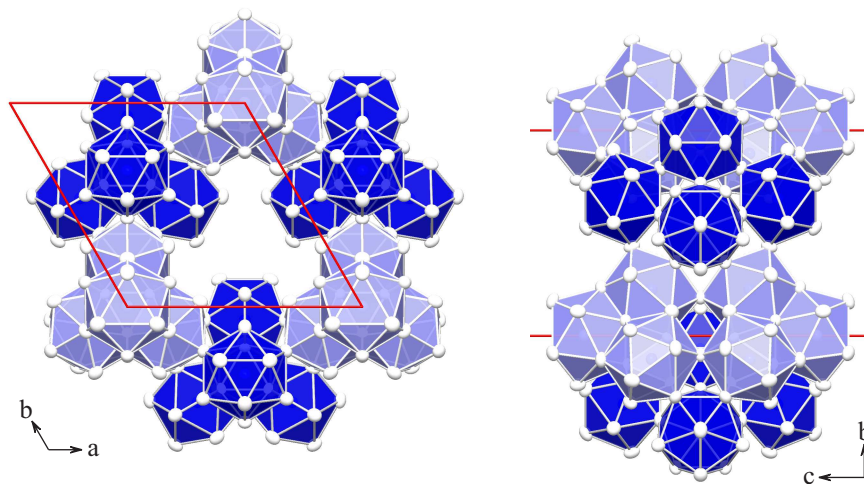


Abb. 3.13.: Anordnung der Cluster **4a** und **4b** um $z = \frac{1}{4}$.

Das Ikosaedernetzwerk um $z = \frac{1}{4}$ ist über drei Zn₁₀-Atome mit dem Cluster **1** kondensiert, und nähert sich Cluster **3**, indem die Atome beider Cluster über interatomare Kontakte miteinander verknüpft sind. Cluster **3** ist im porösen Bereich des Netzwerks eingebettet. (siehe Abb. 3.14)

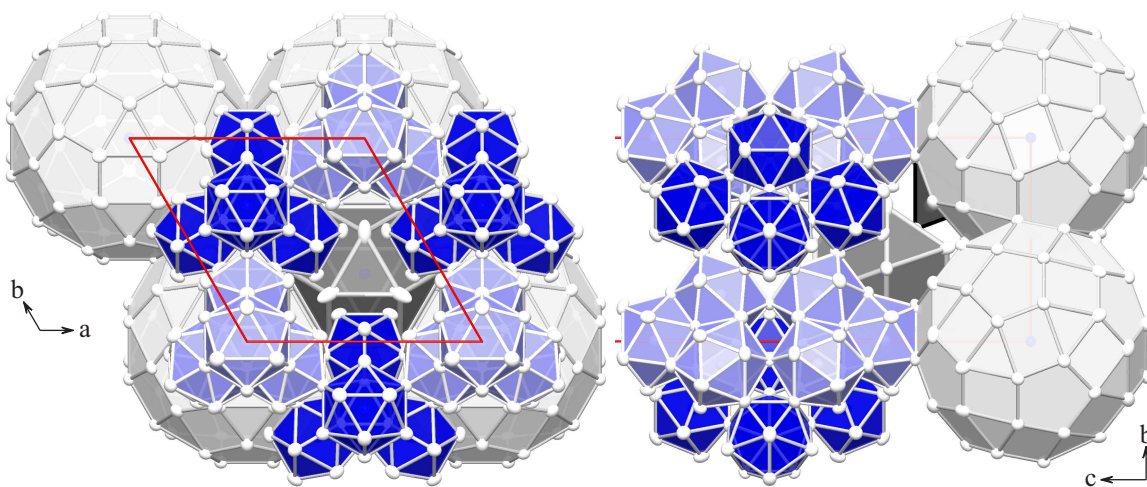


Abb. 3.14.: Anordnung der Cluster **1**, **2**, **3**, **4a** und **4b** bei $-0,11 \leq z \leq 0,40$.

Tab. 3.11.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) im Cluster **4a** für RuZn₁₀ (Kristalle **1**, **2** und **3**: siehe Tab. 3.3).

Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Zn18	12 <i>k</i>	1	0,14170(17)	0,07085(9)	0,17947(4)	428(4)
		1	0,1407(2)	0,07034(10)	0,17881(3)	381(5)
		1	0,1444(4)	0,07220(18)	0,17762(6)	425(8)
Zn19	4 <i>e</i>	1	0	0	0,21945(6)	391(7)
		1	0	0	0,21898(5)	361(7)
		1	0	0	0,21893(10)	386(13)
M20	12 <i>k</i>	0,572 *	0,11311(6)	0,22622(12)	0,20386(3)	353(5)
		0,78(2) *	0,11316(6)	0,22631(12)	0,20356(2)	262(5)
		1	0,11129(11)	0,2226(2)	0,20321(4)	343(5)
M21	4 <i>e</i>	0,52(4) *	0	0	0,14049(4)	352(10)
		0,41(4) *	0	0	0,13986(4)	294(11)
		0,73(8) *	0	0	0,14027(7)	364(19)
Zn22	12 <i>k</i>	1	0,11538(8)	0,23077(16)	0,15599(4)	431(4)
		1	0,11695(9)	0,23389(19)	0,15589(3)	401(5)
		1	0,11916(17)	0,2383(3)	0,15503(6)	445(9)
Zn23	12 <i>k</i>	1	0,23305(17)	0,11653(8)	0,22422(4)	491(5)
		1	0,2345(2)	0,11725(10)	0,22258(3)	427(5)
		1	0,2404(4)	0,12021(18)	0,22116(7)	439(9)
Zn24	24 <i>l</i>	1	0,32594(11)	0,29896(13)	0,18266(3)	457(4)
		1	0,32346(13)	0,29708(14)	0,18321(2)	394(3)
		1	0,3272(2)	0,3002(3)	0,18404(4)	439(6)
Zn25	12 <i>k</i>	1	0,23774(17)	0,11887(8)	0,13401(4)	471(5)
		1	0,23790(18)	0,11895(9)	0,13356(3)	387(5)
		1	0,2362(3)	0,11812(17)	0,13255(6)	424(8)
Zn26	6 <i>h</i>	1	0,09407(12)	0,1881(2)	0,25	418(6)
		1	0,09371(13)	0,1874(3)	0,25	339(6)
		1	0,0915(2)	0,1830(5)	0,25	397(11)
Zn27	24 <i>l</i>	1	0,30073(11)	0,35843(12)	0,22623(2)	433(3)
		1	0,29814(12)	0,35915(13)	0,22640(2)	366(3)
		1	0,2941(2)	0,3577(2)	0,22668(4)	397(6)
Zn28	12 <i>k</i>	1	0,21732(8)	0,43465(16)	0,18455(4)	446(5)
		1	0,21725(9)	0,43449(18)	0,18481(3)	396(5)
		1	0,21614(17)	0,4323(3)	0,18528(6)	420(8)

* Bes_{Ru} , $Bes_{\text{Zn}} = 1 - Bes_{\text{Ru}}$

Tab. 3.12.: Interatomare Abstände (in pm) kleiner als 300 pm im Cluster **4a** für RuZn₁₀.

M20 - Zn27	251,5(3)	2×					M21 - Zn10	257,2(5)	3×
- Zn28	258,5(4)	1×					- Zn25	268,4(3)	3×
- Zn18	262,5(4)	2×					- Zn22	272,7(3)	3×
- Zn19	268,3(3)	1×					- Zn18	274,9(5)	3×
- Zn26	269,7(3)	1×	Zn24- Zn43	263,5(7)	1×				
- Zn24	271,3(3)	2×	- Zn45	264,6(5)	1×				
- Zn22	276,9(5)	1×	- Zn44	268,1(4)	1×				
- Zn23	282,5(5)	2×	- Zn27	269,8(4)	1×	Zn10- M21	257,2(5)	1×	
			- M20	271,3(3)	1×	- Ru08	261,3(4)	1×	
			- Zn18	271,5(3)	1×	- Zn16	272,4(5)	1×	
			- Zn28	274,1(5)	1×	- Zn04	275,4(5)	2×	
			- Zn22	286,0(4)	1×	- Zn25	275,6(4)	1×	
			- Zn34	289,3(3)	1×	- Zn25	275,7(5)	1×	
			- Zn33	292,3(3)	1×	- Zn22	280,4(5)	1×	
			- Zn41	293,7(6)	1×	- Zn12	282,4(4)	2×	
Zn18- M20	262,5(4)	2×							
- Zn22	262,9(5)	2×							
- Zn24	271,5(3)	2×							
- Zn18	274,7(5)	2×							
- M21	274,9(5)	1×							
- Zn23	278,2(6)	1×	Zn26- M20	269,7(3)	2×	Zn18- M20	262,5(4)	2×	
- Zn19	280,0(6)	1×	- Zn19	274,4(5)	2×	- Zn22	262,9(5)	2×	
- Zn25	283,4(6)	1×	- Zn23	281,8(6)	4×	- Zn24	271,5(3)	2×	
			- Zn27	282,6(3)	4×	- Zn18	274,7(5)	2×	
						- M21	274,9(5)	1×	
Zn19- Zn23	262,2(3)	3×							
- M20	268,3(3)	3×	Zn27- M20	251,5(3)	1×	- Zn23	278,2(6)	1×	
- Zn26	274,4(5)	3×	- Ru32	259,2(2)	1×	- Zn19	280,0(6)	1×	
- Zn18	280,0(6)	3×	- Zn36	268,6(5)	1×	- Zn25	283,4(6)	1×	
			- Zn24	269,8(4)	1×				
			- Zn27	274,0(3)	1×				
Zn22- Zn18	262,9(5)	2×	- Zn29	275,2(5)	1×	Zn22- Zn18	262,9(5)	2×	
- Zn44	265,7(4)	2×	- Zn30	275,9(3)	1×	- Zn44	265,7(4)	2×	
- M21	272,7(4)	1×	- Zn34	277,1(3)	1×	- M21	272,7(4)	1×	
- M20	276,9(5)	1×	- Zn23	279,7(3)	1×	- M20	276,9(5)	1×	
- Zn10	280,4(5)	1×	- Zn26	282,6(3)	1×	- Zn10	280,4(5)	1×	
- Zn28	282,1(5)	1×	- Zn28	299,5(5)	1×	- Zn28	282,1(5)	1×	
- Zn24	286,0(4)	2×				- Zn24	286,0(4)	2×	
- Zn25	290,9(3)	2×				- Zn25	290,9(3)	2×	
			Zn28- M20	258,5(4)	1×				
			- Ru31	263,4(3)	1×	Zn25- M21	268,4(3)	1×	
Zn23- Zn19	262,2(3)	1×	- Zn35	271,6(6)	1×	- Zn44	268,8(5)	2×	
- Zn45	264,5(5)	1×	- Zn24	274,1(2)	2×	- Zn43	272,1(7)	1×	
- Zn18	278,2(6)	1×	- Zn30	275,0(4)	2×	- Zn40	274,4(9)	1×	
- Zn27	279,7(4)	2×	- Zn33	280,4(3)	2×	- Zn10	275,6(4)	2×	
- Zn26	281,8(6)	2×	- Zn22	282,1(5)	1×	- Zn18	283,4(6)	1×	
- M20	282,5(5)	2×	- Zn27	299,5(5)	2×	- Zn22	290,9(3)	2×	
- Zn23	297,4(6)	1×				- Zn12	298,1(5)	2×	

Tab. 3.13.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) im Cluster **4b** für RuZn₁₀ (Kristalle **1**, **2** und **3**: siehe Tab. 3.3).

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U _{äq}
Zn29	6h	1	0,25987(12)	0,5197(2)	0,25	428(6)
		1	0,26079(14)	0,5216(3)	0,25	399(7)
		1	0,2613(2)	0,5226(5)	0,25	393(11)
Zn30	12k	1	0,40729(8)	0,59271(8)	0,21135(3)	416(4)
		1	0,40687(10)	0,59313(10)	0,21142(3)	397(5)
		1	0,40634(17)	0,59366(17)	0,21163(6)	411(8)
Ru31	4f	1	0,33333	0,66667	0,17676(4)	317(4)
		1	0,33333	0,66667	0,17680(3)	262(4)
		1	0,33333	0,66667	0,17719(7)	333(9)
Ru32	6h	1	0,46763(7)	0,53237(7)	0,25	322(4)
		1	0,46740(8)	0,53260(8)	0,25	253(4)
		1	0,46666(15)	0,53334(15)	0,25	317(7)
Zn33	12k	1	0,45175(8)	0,54825(8)	0,16743(4)	429(5)
		1	0,44975(10)	0,55025(10)	0,16759(3)	402(5)
		1	0,44592(18)	0,55408(18)	0,16825(7)	458(9)
Zn34	12k	1	0,53224(8)	0,46776(8)	0,20923(3)	418(4)
		1	0,53089(10)	0,46911(10)	0,21026(3)	390(5)
		1	0,52870(17)	0,47130(17)	0,21213(6)	414(8)
Zn35	12k	1	0,26288(9)	0,52576(17)	0,14108(4)	474(5)
		1	0,26242(10)	0,5248(2)	0,14107(3)	397(5)
		1	0,26211(19)	0,5242(4)	0,14134(7)	479(9)
Zn36	12j	1	0,46058(18)	0,32585(16)	0,25	469(5)
		1	0,4578(2)	0,32376(18)	0,25	385(5)
		1	0,4529(4)	0,3206(3)	0,25	452(9)

Tab. 3.14.: Interatomare Abstände (in pm) kleiner als 300 pm im Cluster **4b** für RuZn₁₀.

Ru31- Zn35	259,3(5)	3×			Ru32- Zn27	259,2(2)	4×				
- Zn30	259,4(4)	3×			- Zn29	260,2(4)	2×	Zn30- Ru31	259,5(4)	1×	
- Zn28	263,4(3)	3×			- Zn30	260,5(3)	2×	- Ru32	260,5(3)	1×	
- Zn33	270,3(1)	3×			- Zn36	262,7(5)	2×	- Zn33	272,7(5)	1×	
					- Zn34	276,5(3)	2×	- Zn28	275,0(4)	2×	
								- Zn27	275,9(3)	2×	
Zn28- M20	258,5(4)	1×	Zn33- Zn41	257,2(7)	1×			- Zn29	277,4(3)	2×	
- Ru31	263,4(3)	1×	- Ru31	270,4(3)	1×	Zn27- M20	251,5(3)	1×	- Zn34	279,7(3)	1×
- Zn35	271,6(6)	1×	- Zn30	272,7(5)	1×	- Ru32	259,2(2)	1×	- Zn30	286,4(2)	2×
- Zn24	274,1(2)	2×	- Zn44	275,3(3)	2×	- Zn36	268,6(5)	1×			
- Zn30	275,0(4)	2×	- Zn35	276,5(4)	2×	- Zn24	269,8(4)	1×	Zn34- Zn45	275,9(3)	2×
- Zn33	280,4(3)	2×	- Zn28	280,4(3)	2×	- Zn27	274,0(3)	1×	- Ru32	276,5(3)	1×
- Zn22	282,1(5)	1×	- Zn24	292,3(3)	2×	- Zn29	275,2(5)	1×	- Zn27	277,1(3)	2×
- Zn27	299,5(5)	2×			- Zn30	275,9(3)	1×	- Zn30	279,7(3)	1×	
			Zn35- Zn16	245,6(5)	1×	- Zn34	277,1(3)	1×	- Zn41	281,4(9)	1×
			- Ru31	259,3(5)	1×	- Zn23	279,7(3)	1×	- Zn36	284,0(4)	2×
Zn30- Ru31	259,5(4)	1×	- Zn28	271,6(6)	1×	- Zn26	282,6(3)	1×	- Zn24	289,3(3)	2×
- Ru32	260,5(3)	1×	- Zn35	272,3(3)	2×	- Zn28	299,5(5)	1×			
- Zn33	272,7(5)	1×	- Zn44	275,8(6)	2×				Zn36- Zn36	246,7(5)	1×
- Zn28	275,0(4)	2×	- Zn33	276,5(4)	2×	Zn29- Ru32	260,2(4)	2×	- Ru32	262,7(5)	1×
- Zn27	275,9(3)	2×	- Zn48	286,7(4)	2×	- Zn27	275,2(2)	4×	- Zn27	268,6(5)	2×
- Zn29	277,4(3)	2×			- Zn30	277,4(3)	4×	- Zn36	275,1(4)	1×	
- Zn34	279,7(3)	1×			- Zn29	284,9(4)	2×	- Zn45	278,3(4)	2×	
- Zn30	286,4(2)	2×						- Zn34	284,0(4)	2×	
								- Zn47	290,4(5)	2×	

Die fünf verschiedenen Cluster, die bereits beschrieben wurden, erfassen insgesamt 49 symmetrisch unabhängige Atome. Ein weiteres Atom (Zn47), ein sogenanntes „Glue“-Atom, befindet sich auf der $2d$ -Lage um $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ und ist über interatomaren Abstand mit den Eckpunkten der fünf Clustern kondensiert. Zn47 besetzt jeweils die Zwischenräume des Ikosaedernetzwerks. Die Atomlage, deren Auslenkungsellipsoide in der \vec{c} -Richtung langgezogen ist, wird aufgespalten. In Abbildung 3.15 ist zur Verdeutlichung das Zn47-Atom schwarz dargestellt. Die kristallographischen Daten der Atomlagen sind in Tabelle 3.15 zu finden. Die Abstände zwischen Zn47 und seinen Nachbaratomen sind in Tabelle 3.16 wiedergegeben.

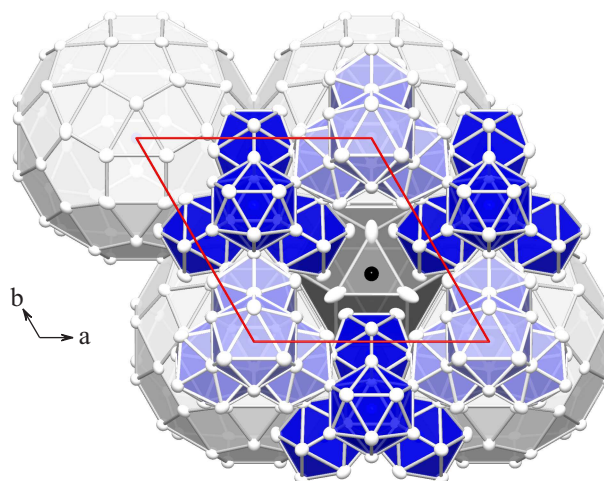


Abb. 3.15.: Anordnung der fünf Cluster und des Zn47-Atoms bei $-0,11 \leq z \leq 0,40$.

Tab. 3.15.: Besetzungsfaktor, Positions- und isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) des Zn47-Atoms für RuZn₁₀ (Kristalle **1**, **2** und **3**: siehe Tab. 3.3).

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Zn47	$2d$	0	-	-	-	-
		0,240(17)	0,66667	0,33333	0,25	590(100)
		0,56(9)	0,66667	0,33333	0,25	600(110)
Zn47'	$4f$	1	0,66667	0,33333	0,22805(6)	408(7)
		0,760(17)	0,66667	0,33333	0,22817(8)	349(18)
		0,44(9)	0,66667	0,33333	0,2690(14)	1200(300)

Tab. 3.16.: Interatomare Abstände (in pm) kleiner als 300 pm des Zn47-Atoms für RuZn₁₀.

Zn47- Zn36	264.1(1)	6x	Zn47'- Zn39	251.8(10)	3x
			- Zn45	260.2(3)	3x
			- Zn36	292.3(2)	6x

Abbildung 3.16 zeigt, wie sich die fünf verschiedenen Cluster in der halben Elementarzelle anordnen. Der Bereich $\frac{1}{4} < z < \frac{1}{2}$ wird über eine Spiegelebene bei $z = \frac{1}{4}$ gebildet. Die zweite Hälfte (der Bereich $\frac{1}{2} < z < 1$) wird über eine zweizählige Drehachse parallel zu $[x \ x \ \frac{1}{2}]$ bzw. einem Inversionszentrum bei $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$ aufgebaut.

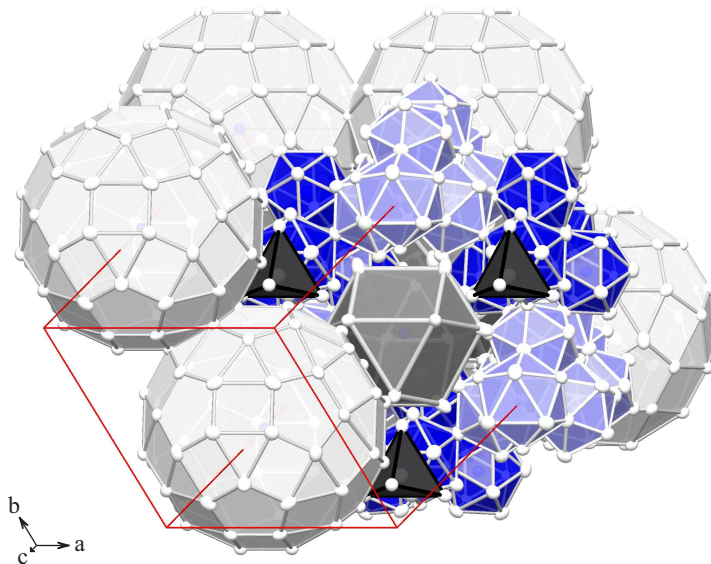


Abb. 3.16.: Darstellung der Anordnung der fünf verschiedenen Cluster in der halben Elementarzelle.

Um die Struktur von RuZn₁₀ mit der von FeZn₁₀ [16] besser vergleichen zu können, wurden Proben im System Fe-Zn mit Eisen-Stoffmengenanteil zwischen 0,07 und 0,12 (siehe Tab. C.1) synthetisiert. Eine Einkristallanalyse wurde an einem ausgewählten Kristall mittels des IPDS-II (STOE & Cie) durchgeführt. Zwei Arten der Verfeinerung wurden durchgeführt, die kristallographischen Daten der Strukturbestimmung sind der Tabelle C.2 zu entnehmen.

- *Belin*: Als Startparameter wurden die Einkristalldaten, welche von BELIN ET AL. [16] publiziert wurden, verwendet. In diesem Fall wurden nur die isotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Ein $R(F)(\text{all})$ -Wert von 19,68 wurde erreicht.
- *Allio*: Die Einkristalldaten der RuZn₁₀-Struktur wurden als Startparameter verwendet: Die Atomlagen sowie die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter und Besetzungsfaktoren, insgesamt 317 Variablen, wurden verfeinert. Ein $R(F)(\text{all})$ -Wert von 7,53 wurde erreicht. Die kristallographischen Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in den Tabellen C.3 wiedergegeben.

In beiden Fällen sind 50 symmetrisch unabhängige Atomlagen zu beobachten, wobei die Atomlagen 40 und 41 aufgespalten sind. Die Aufteilung der Lagen ist identisch, die Besetzung vergleichbar. Der einzige Unterschied, welcher zwischen beiden Strukturverfeinerungen zu beobachten ist, ist die Färbung der Lagen: Die Lagezuordnung für Fe (41, 47–49, 52 [16] welche in der RuZn₁₀-Darstellung 40 – 43 sind.) weicht von der für Ru (1, 8, 9, 20, 21, 31, 21, 37) ab, was auf den geringen Streukontrast zwischen Fe und Zn zurückzuführen ist. Der Unterschied zwischen den $R(F)(\text{all})$ -Werten kann durch letzteres erklärt werden. Die $R(F)(I_0 > 2\sigma(I_0))$, $R(F)(\text{all})$ und $R(F)(\text{all})$ -Werte für die *Belin*-Verfeinerung betragen jeweils 4,75, 6,25 und 13,57 wenn die Auslenkungsparameter anisotrop verfeinert werden.

3.4. Zusammenfassung

Die Verbindung RuZn_{10} wurde bei Temperaturen zwischen 723 und 1473 K direkt aus den Elementen synthetisiert. Es entstanden millimetergroße Kristalle in der Form hexagonaler Prismen. Die Phase koexistiert auf der zinkreichen Seite unter 783 K mit $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$, bzw. über 783 K mit reinem Zink, sowie mit RuZn_6 auf der rutheniumreichen Seite.

RuZn_{10} kristallisiert isotyp zu FeZn_{10} [16], hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit $a = 1292(1)$ pm und $c = 5760(15)$ pm ($hP564 - 8$). Die Elementarzelle umfasst 50 kristallographisch unabhängige Punktlagen, wovon fünf von Ru, 42 von Zn und drei von Ru und Zn gemeinsam besetzt sind. Die Struktur lässt sich durch fünf verschiedene Cluster und ein „Glue“-Atom beschreiben: **1** ist ein fünfschaliger Cluster von nahezu ikosaedrischer Symmetrie, Cluster **2** besteht aus einem zentrierten Tetraeder, Cluster **3** ist isotyp zum γ - bzw. β -Messing-Cluster sowie das Zentrum der Fehlordnung, Cluster **4a** und **4b** bilden ein zweidimensionales poröses Netzwerk, in dessen Zwischenräumen sich je ein „Glue“-Atom befinden. Die Verbindung weist ein Homogenitätsgebiet auf, welches sich mit der Summenformel $\text{Ru}_{21+\delta}\text{Zn}_{261-\delta'}$ ($0 \leq \delta \leq 5$ und $4 \leq \delta' \leq 9$) vollständig abdecken lässt.

Thermische Analysen machen deutlich, dass RuZn_{10} bei 1250 K schmilzt.

4 RuZn₃

Die dritte Verbindung, deren Struktur aufgeklärt wurde, ist mit $x_{\text{Ru}} = 0,25$ die bisher rutheniumreichste Phase des Ru-Zn-Systems. Sie kristallisiert, trotz gleicher *VEK* nicht wie FeZn₃ [16, 61] im γ -Messing-Strukturtyp, sondern tetragonal mit 16 Atomen in der Elementarzelle in der Raumgruppe $I4/mmm$, isotyp zu ZrAl₃. [63] Thermoanalytischen Untersuchungen nach schmilzt RuZn₃ bei ca. 1380 K. Beim Abkühlen rekristallisiert RuZn₃ nicht vollständig, sondern bildet sich neben RuZn₆ und Ru_{1-x}Zn_x. Die Kristallstruktur von RuZn₆ ist bekannt. [34] Die Phase kristallisiert in der Raumgruppe $P4_132$ mit 252 Atomen in der Elementarzelle. Details sind Anhang B.3 zu entnehmen. Über die Kristallstruktur von RuZn₃ und eine eventuelle Phasenbeziehung zu RuZn₆ wird nachfolgend berichtet. Die Grenzen des Homogenitätsgebiets werden ermittelt.

4.1. Probenherstellung

Beide Verbindungen RuZn₆ und RuZn₃ wurden direkt aus den Elementen, der allgemeinen Arbeitsvorschrift entsprechend hergestellt. Um die Proben phasenrein zu synthetisieren, sind die Einwaage, welche dem Formelverhältnis entsprechen sollte, und die Wärmebehandlung entscheidend.

- RuZn₃ konnte zwischen 723 und 1373 K hergestellt werden. Wurde die Verbindung bei Temperaturen über 1400 K aufgeschmolzen, blieben auch nach sehr langer thermischer Nachbehandlung bei 723 K, und trotz genauer Einwaage, Spuren beider Nachbarphasen zurück. Auch heterogene Proben bestehen aus den drei Phasen: je länger die thermische Nachbehandlung dauerte, desto mehr RuZn₆ reagierte mit Ru_{1-x}Zn_x zu RuZn₃. Kristalle der Phase RuZn₃ konnten nur aus der Schmelze erhalten werden, wenn die Phase RuZn₆ als Nebenphase vorlag. Phasenreine Proben der Verbindung RuZn₃ wurden bei tiefen Temperaturen synthetisiert und nur pulverförmig erhalten.

- Die Phase RuZn_6 konnte bei niedriger Temperatur hergestellt werden. Auch nach dem Aufschmelzen bei Temperaturen über 1400 K konnten die Proben phasenrein hergestellt werden. Entscheidend ist hier nur eine genaue Einwaage.

Pulverdiffraktogramme von Proben der Phase, welche bei höheren Temperaturen synthetisiert wurden, zeigen eine Verbreiterung der Peaks (Abb. 4.1) was die Hypothese von BOSTRÖM ET AL. [71] bestätigt, dass RuZn_3 nanokristallin zu erhalten ist. Die Proben, welche benutzt wurden, um eine Rietveld-Verfeinerung durchzuführen, wurden deshalb bei Temperaturen zwischen 723 und 873 K hergestellt.

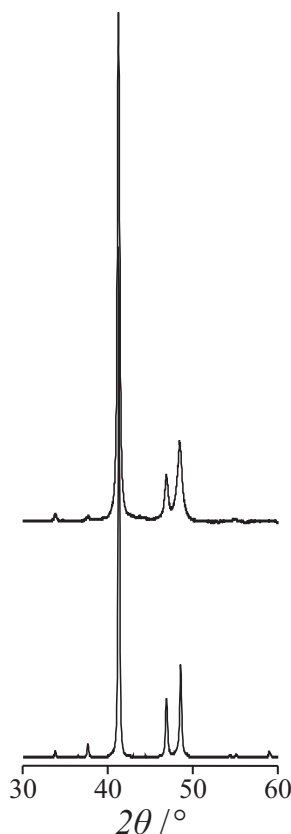


Abb. 4.1.: Ausschnitt aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Proben bm01 und sfru16. Beide Proben bestehen ausschließlich aus RuZn_3 . Die erste Probe (oben) wurde bei 1373 K hergestellt, die zweite (unten) bei 673 K.

Zur Übersicht ist die Synthese der Proben mit einem Ru-Stoffmengenanteil zwischen 0,14 und 0,50 in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1.: Probenherstellung von RuZn₆ und RuZn₃.

Präparat	$x_{\text{Ru}}/\%$	m_{Ru}/mg	m_{Zn}/mg	Temperaturprofil		Phase(n)
de05	20,0	82,10	212,50	1273 K	(1 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃
de07	17,5	74,30	226,60	1273 K	(1 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃
de09	14,2	57,37	223,54	1273 K	(3 h)	RuZn ₆
de13	15,0	59,30	217,60	1313 K	(2 w) *	RuZn ₆ + RuZn ₃
de14	22,5	102,60	228,80	1373 K	(3 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃
de15	25,0	111,40	216,30	1373 K	(3 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃
ca305	25,0	99,61	193,25	1373 K	(1 h) *	RuZn ₃ + RuZn ₆
ca306	30,0	102,02	153,80	1373 K	(1 h) *	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
ca307	50,1	185,48	119,73	1073 K	(5 d) *	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm01	24,8	109,47	214,48	1373 K	(2 h) 1173 K (1 w)	RuZn ₃
bm02	25,0	102,56	198,56	1373 K	(2 h) 1273 K (1 w)	RuZn ₃ + RuZn ₆
bm03	25,0	107,49	208,30	1373 K	(2 h)	RuZn ₃ + RuZn ₆
bm04	30,2	120,00	179,15	1373 K	(4 h) 1273 K (1 w)	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm05	30,1	124,93	188,07	1373 K	(4 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm06	30,1	122,89	184,49	1373 K	(4 h) 1273 K (1 w)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm07	25,2	31,83	61,03	1373 K	(2 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm08	24,9	36,17	70,44	1373 K	(2 h) 1173 K (1 w)	RuZn ₃ + RuZn ₆
bm09	25,0	33,62	65,11	1423 K	(1 d)	?
bm10	25,1	35,53	68,69	1373 K	(2 h) 1173 K (1 w)	RuZn ₃ + RuZn ₆
bm12	24,9	32,67	63,62	1373 K	(1 h) 1173 K (6 h)	RuZn ₃ + RuZn ₆
bm13	26,0	36,18	66,52	1373 K	(1 h) 1173 K (6 h)	RuZn ₃ + RuZn ₆
bm14	27,2	35,64	61,72	1373 K	(1 h) 1173 K (6 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm15	30,0	163,08	246,65	1373 K	(1 h) 1173 K (6 h)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm16	30,0	158,79	239,51	1373 K	(1 h) 1173 K (6 h)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x + ZnO
bm17	27,0	146,52	256,36	1373 K	(1 h) 1173 K (6 h)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
bm18	27,0	143,52	251,48	1373 K	(1 h) 1173 K (6 h)	RuZn ₃ + ZnO
as08	14,3	41,04	159,41	1223 K	(1 h) 1073 K (2 w)	RuZn ₆
sfru01	25,0	97,60	189,40	1373 K	(1 h)	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
sfru02	25,0	36,10	70,10	773 K	(3 w)	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
sfru03	30,0	42,30	63,80	774 K	(3 w)	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
sfru04	35,0	46,40	55,80	775 K	(3 w)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
sfru06	25,1	98,70	190,80	1233 K	(1 w)	RuZn ₆ + RuZn ₃
sfru07	14,2	62,40	243,10	1233 K	(1 w)	RuZn ₆
sfru09	24,0	67,10	137,70	893 K	(5 d)	RuZn ₆ + RuZn ₃
sfru10	25,0	65,90	127,80	893 K	(5 d)	RuZn ₃
sfru11	26,0	66,80	122,80	893 K	(5 d)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
sfru12	25,0	197,50	383,30	823 K	(1 w)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
sfru13	25,0	203,70	395,20	823 K	(1 w)	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
sfru14	25,0	137,20	266,20	873 K	(2 d)	RuZn ₃
sfru16	25,0	125,87	244,40	873 K	(1 h) 673 K (4 d)	RuZn ₃
ca310	15,0	87,19	319,27	1473 K	(1 h) *	RuZn ₆ + RuZn ₃
ca311	20,0	109,29	283,11	1473 K	(1 h) 773 K (3 w) *	RuZn ₆ + RuZn ₃
ca312	25,0	141,13	273,37	1473 K	(1 h) 773 K (3 w) *	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
ca313	30,1	160,93	241,94	1473 K	(1 h) 773 K (3 w) *	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
ca316	25,1	176,43	340,65	773 K	(2 w) *	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
ca317	25,0	79,36	154,06	823 K	(2 w) *	RuZn ₆ + RuZn ₃
ca318	25,0	340,30	660,51	823 K	(5 d) *	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
ca319	25,0	340,47	660,83	823 K	(5 d) *	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
ca330	25,0	181,88	352,55	723 K	(2 w) *	RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x
camk39	14,3	203,83	790,39	723 K	(3 w) *	RuZn ₆
camk40	25,0	338,98	657,50	723 K	(3 w) *	RuZn ₃
camk44	50,0	180,92	117,12	1473 K	(1 h) *	RuZn ₆ + RuZn ₃ + Ru _{1-x} Zn _x

* Diese Proben wurden anschließend abgeschreckt.

4.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

RuZn_3 koexistiert mit RuZn_6 auf der zinkreichen und mit $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_x$ und der zinkarmen Seite. Wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, gelang es, Proben phasenrein zu erhalten. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung mehrerer Pulverproben sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Gitterparameter der Phase ändern sich nicht mit x_{Ru} . Die Ergebnisse des Hebelgesetzes zeigen, dass RuZn_3 eine Strichphase ist.

Tab. 4.2.: Gitterparameter der Phasen RuZn_6 und RuZn_3 , einphasig oder mit koexistierenden Phasen.

$x_{\text{Ru}} / \%$ Probe	14,2 sfru07	24,0 sfru09	25,0 sfru10	25,0 sfru16	26,0 sfru11	50,0 ca307
RuZn_6						
a/ pm	1556,12(5)	1556,2(1)	-	-	-	-
$R_B / \%$	6,518	9,781	-	-	-	-
w/ %	100	11,2(6)	-	-	-	-
RuZn_3						
a/ pm	-	376,94(2)	377,016(9)	376,92(3)	376,95(2)	377,04(1)
c/ pm	-	1558,15(8)	1558,46(59)	1558,0(1)	1558,37(8)	1558,43(7)
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	-	221,386	221,522	221,353	221,429	221,550
$R_B / \%$	-	3,912	3,490	2,944	2,772	2,608
w/ %	-	88,8(1)	100	100	97,2(1)	69,4(7)
$\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_x$						
a/ pm	-	-	-	-	266,70(9)	270,664(9)
c/ pm	-	-	-	-	451,2(3)	428,47(1)
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	-	-	-	-	27,80	27,20
$R_B / \%$	-	-	-	-	16,47	2,340
w/ %	-	-	-	-	2,8(2)	30,6(4)
$R_P / \%$	11,560	10,148	10,873	11,329	9,472	9,046
$R_{wP} / \%$	15,095	13,846	15,377	15,615	13,559	12,398

RuZn_6 koexistiert mit RuZn_{10} auf der zinkreichen und mit RuZn_3 auf der zinkarmen Seite. Pulverdiffraktometrischen Untersuchungen nach ist RuZn_6 eine Strichphase.

RuZn_3 koexistiert im zinkärmeren Gebiet mit der Randlösungsphase $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_x$, deren Zusammensetzung variiert. Die Elemente Ruthenium und Zink kristallisieren isotyp zu Magnesium in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit 2 Atomen in der Elementarzelle, die 2c-Lage ist besetzt ($hP2$). Die Gitterparameter der Elementarzelle von Ru betragen $a = 269,6(1) \text{ pm}$, $c = 426,9(2) \text{ pm}$ und $V = 26,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ [72], die von Zn $a = 266,2(1) \text{ pm}$, $c = 494,8(1) \text{ pm}$ und $V = 30,4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. [73] Die Werte, welche in Tabelle 4.2 wiedergegeben sind, liegen zwischen denen von Ru und Zn. Die Nachbarphase von RuZn_3 ist eine feste Lösung von Zn in Ru: bei der Probe sfru11 ($x_{\text{Ru}} = 26,0\%$) hat die Randlösungsphase die Formel $\text{Ru}_{0,74}\text{Zn}_{0,26}$; bei der Probe ca307 ($x_{\text{Ru}} = 50,0\%$) $\text{Ru}_{0,92}\text{Zn}_{0,08}$.

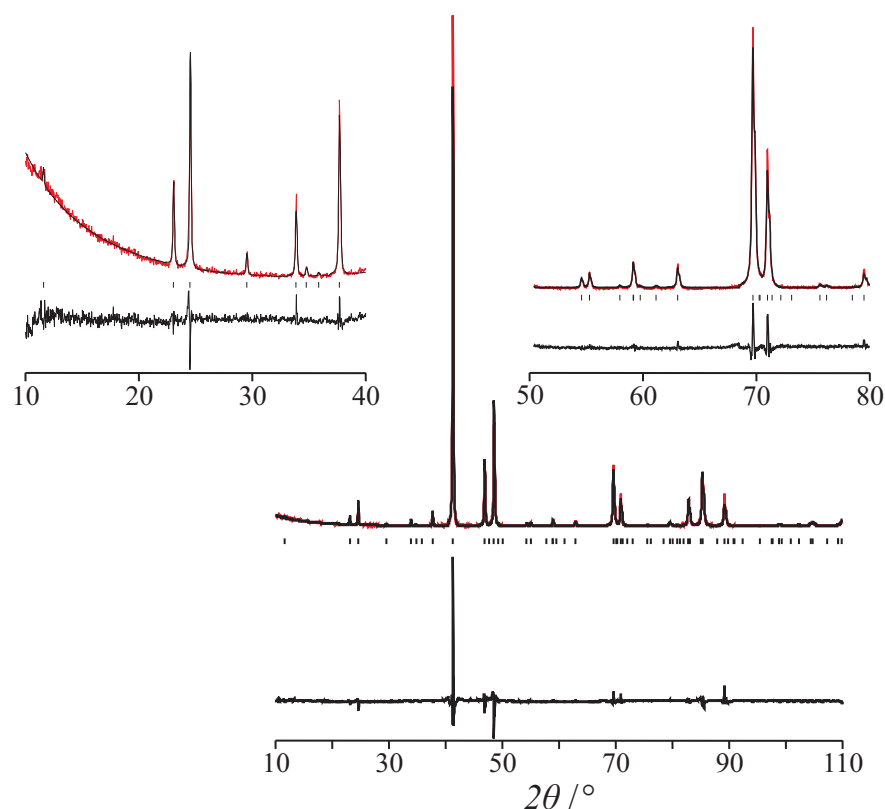


Abb. 4.2.: Gemessenes (rot) bzw. berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe sfru10 (oben), Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (unten) und Reflektionslagen (Mitte). Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 10° bis 40° ist in der oberen linken Ecke, zwischen den Winkel 50° und 80° in der oberen rechten Ecke gezeigt. Detaillierte Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 4.2 gegeben.

RuZn_3 schmilzt bei 1377 K. Abbildung 4.3 stellt zwei aufeinander folgende Zyklen einer Messung des thermischen Verhaltens der Probe sfru10 dar, welche röntgenographisch phasenrein ist. Die Aufheizkurve des ersten Zyklus zeigt einen endothermen Vorgang bei 1377 K, dem Schmelzpunkt von RuZn_3 . Beim Abkühlen rekristallisiert bei 1362 K nur ein Teil der Probe zu RuZn_3 , wie bei einem Vergleich der Flächen beider Peaks zu erkennen ist. Es sind zwei weitere Vorgänge bei 1305 K und 1218 K zu sehen. Ein zweiter Aufheizzyklus wurde durchgeführt: ein neuer Peak ist bei 1318 K zu erkennen, ansonsten verläuft dieser Zyklus wie der erste. Abb. 4.4(b) zeigt, im Vergleich zu Abb. 4.4(a), dass nach den zwei Zyklen RuZn_3 sowie RuZn_6 und $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_x$ anwesend sind.

Das Thermogramm von RuZn_6 (Abb. 4.3) zeigt, dass der Peak bei 1318 K der Schmelzpunkt von RuZn_6 ist. Beim Abkühlen wurden drei thermische Effekte bei 1305, 1284 und 1218 K beobachtet, welche nicht aufgeklärt wurden. Die zusätzlichen thermischen Effekte, welche auf dem Thermogramm von RuZn_3 beobachtet wurden, lassen sich als Vorgänge der Phase RuZn_6 zuordnen. Dies erklärt die Anwesenheit von RuZn_6 in der Probe nach der Analyse. RuZn_6 schmilzt bei 1318 K und rekristallisiert bei 1305 K.

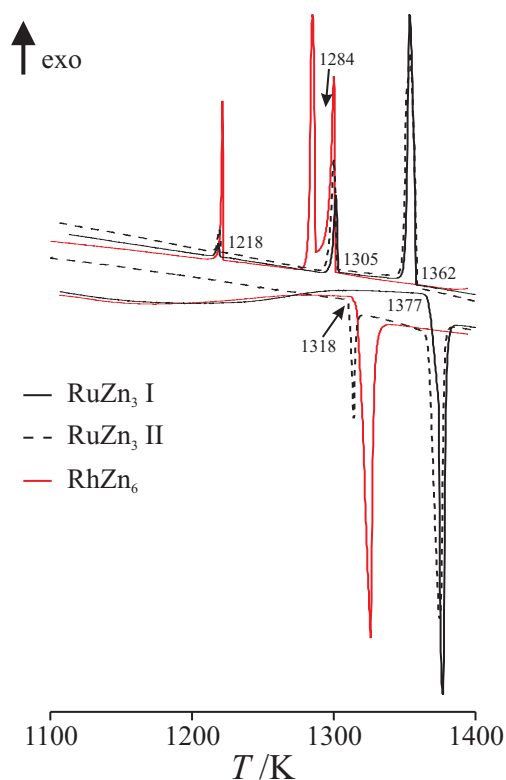


Abb. 4.3.: Thermogramme von RuZn_3 (sfru10, schwarz) und RuZn_6 (sfru07, rot).

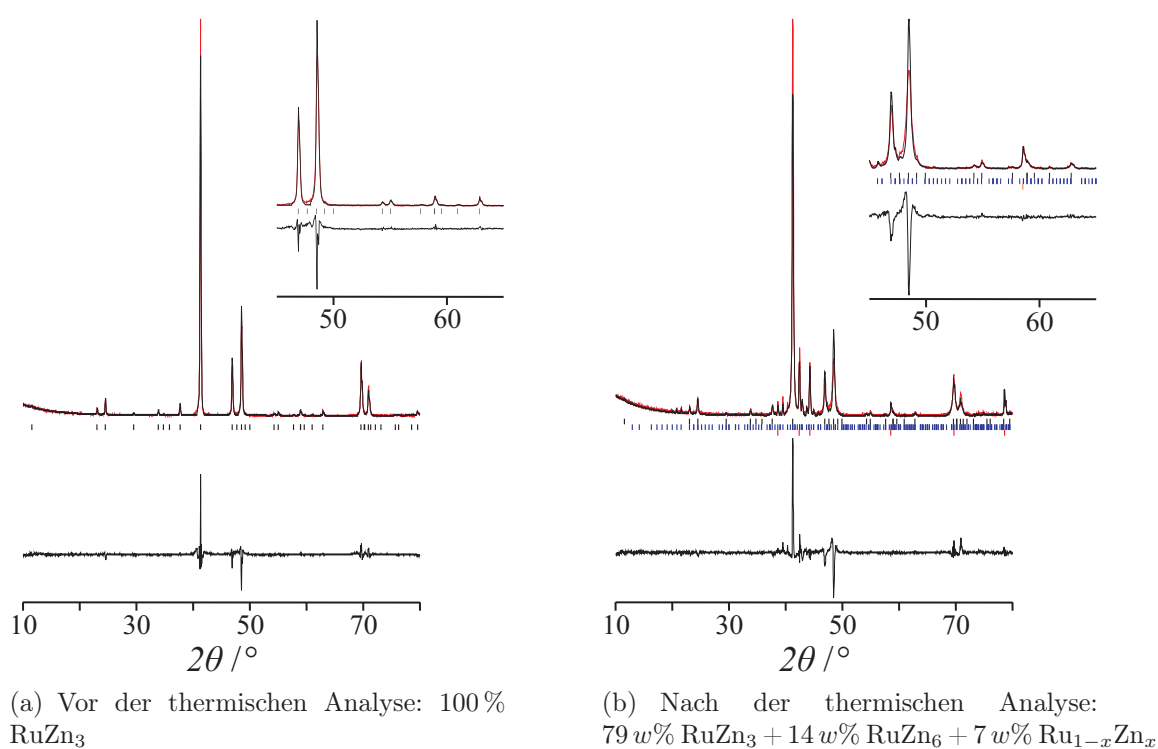


Abb. 4.4.: Gemessene (rot) bzw. berechnete (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe sfru10 (oben), Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung (unten) und die Reflektionslage (Mitte). Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 45° und 65° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt.

4.3. Kristallstruktur und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von RuZn_3 wurde anhand von Einkristallen verfeinert. Kristalle wurden mittels eines Flächendetektordiffraktometers IPDS (STOE & Cie) auf ihre Qualität überprüft. An einem einzigen geeigneten Kristall wurde eine Testmessung durchgeführt, das Bravais-Gitter und die Gitterparameter wurden ermittelt. Bei Gitterparametern von ca. $3,77(1) \times 3,77(1) \times 15,55(1) \text{ \AA}^3$ wurde ein Abstand zwischen Kristall und Detektor von 40 mm ausgewählt. Die Messung wurde mit dem IPDS durchgeführt. Die Form und Größe des Kristalls wurden gemessen, mit X-Shape [40] optimiert und verwendet um eine Absorptionskorrektur mit dem Programm X-Red [39] vorzunehmen. Vertrauenswürdiger Gitterparameter wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Enraf Nonius) ermittelt. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurden mittels der Programme SHELX97-S und -L [41] durchgeführt. Insgesamt zwölf Variablen (Atomlagen, anisotrope thermische Auslenkungsparameter sowie Besetzungsfaktoren) wurden verfeinert. Ein $R(F)(\text{all})$ von 5,62 wurde erreicht. Die Daten der Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben.

RuZn_3 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ isotyp zu ZrAl_3 [63], welches eine $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps ist. Die Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 376,82(3) \text{ pm}$ und $c = 1554,78(13) \text{ pm}$ ($c/a = 4,13$) umfasst 16 Atome ($tI16$). Die 16 Positionen werden durch vier symmetrisch unabhängige Lagen ($1 \times \text{Ru}$ und $3 \times \text{Zn}$) beschrieben. Die kristallographischen Daten der Einkristallstrukturanalyse sind der Tabelle 4.3 zu entnehmen.

Tab. 4.3.: Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm^2) für RuZn_3 . Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle B.10 zu finden.

Atom	Wy.	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Ru	4e	0	0	0,11758(3)	45(2)
Zn1	4c	0	0,5	0	48(3)
Zn2	4d	0	0,5	0,25	57(3)
Zn3	4e	0,5	0,5	0,12869(4)	55(3)

Tab. 4.4.: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von RuZn₃.

Kristallherkunft (siehe Tab. 4.1)	de15
<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	RuZn ₃
Ru-Stoffmengenanteil	0,25
Raumgruppe (N°)	<i>I4/mmm</i> (139)
<i>Z</i>	4
Pearsonsymbol	<i>tI16</i>
<i>a</i> / pm	376,82(3)
<i>c</i> / pm	1554,78(13)
Volumen / 10 ⁶ pm ³	220,77(3)
molare Masse / g·mol ⁻¹	297,24
$\rho_{r\ddot{o}}$ / g·cm ⁻³	8,918
μ / mm ⁻¹	38,398
<i>Datensammlung</i>	
Kristallgröße / μm^3	40 × 40 × 60
Diffraktometer	IPDS (STOE & Cie)
Temperatur / K	293(2)
Strahlung	Mo–K α
Monochromator	Graphite
Abstand Kristall-IP / mm	40
ϕ ; $\omega_{\text{min.}}$ – $\omega_{\text{max.}}$; $\Delta\omega$ / °	0-300;1
$2\theta_{\text{max.}}$ / °	65,64
Erfasste Reflexe	$-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-23 \leq l \leq 23$
Anzahl der Reflexe	2401
<i>Datenreduktion</i>	
Programm	IPDS-II-Software/X-RED
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE
max. / min. Transmission	0,2718 / 0,2127
unabhängige Reflexe	153
$R_{\text{int.}}$	3,54
<i>Verfeinerung</i>	
Programm	SHELXS, XL-97
verfeinert nach	$ F_0 ^2$
Reflexe $I_0 > 2\sigma(I_0)$	141
Variable	12
$R(F)(I_0 > 2\sigma(I_0))$	1,79
$R(F)(\text{all})$	1,96
$wR(F^2)(\text{all})$	5,62
Goodness of fit	1,064
$\Delta\rho_{\text{max.}}/10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$	0,920
$\Delta\rho_{\text{min.}}/10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$	–0,840
$1/w = \sigma^2(F_o^2) + (0,1(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3)^2$	

Abbildung 4.5 zeigt die Koordinationspolyeder um die vier kristallographisch unabhängigen Atomlagen. Das Ru-Atom (Abb. 4.5(a)) ist zwölfmal von Zn-Atomen umgeben. Das Kuboktaeder ist verzerrt, die Abstände (siehe Tab. 4.5) von Ru-Zn1 sind viel kleiner als die von Ru-Zn2. Die unterschiedlichen z -Werte von Ru und Zn3 bewirken, dass das Ru-Atom außerhalb der $(\text{Zn3})_4$ -Ebene liegt. Die drei Zn-Atome sind ebenfalls kuboktaedrisch umgeben, aber von vier Ru- und acht Zn-Atomen.

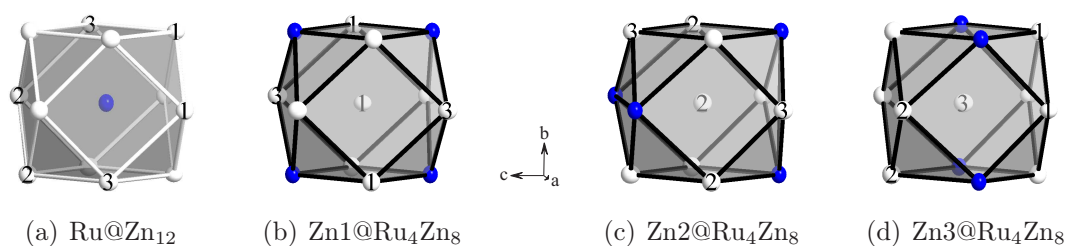


Abb. 4.5.: Koordinationspolyeder um die vier kristallographisch unabhängigen Atomlagen in RuZn_3 .

Die Ru@Zn_{12} Kuboktaeder kondensieren, parallel zu $(1\ 1\ 0)$, zu Schichten, indem jedes Kuboktaeder mit vier identischen Kuboktaedern über eine der Zn1-Zn3-Zn2-Zn3 Vierecksflächen verknüpft ist. In der \vec{c} -Richtung kondensieren die Schichten miteinander nach dem Schema AABB. (siehe Abb. 4.6) Die Änderung von A nach B erfolgt nach jeder zweiten Schicht durch eine Verschiebung um $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ senkrecht zu $[0\ 0\ 1]$.

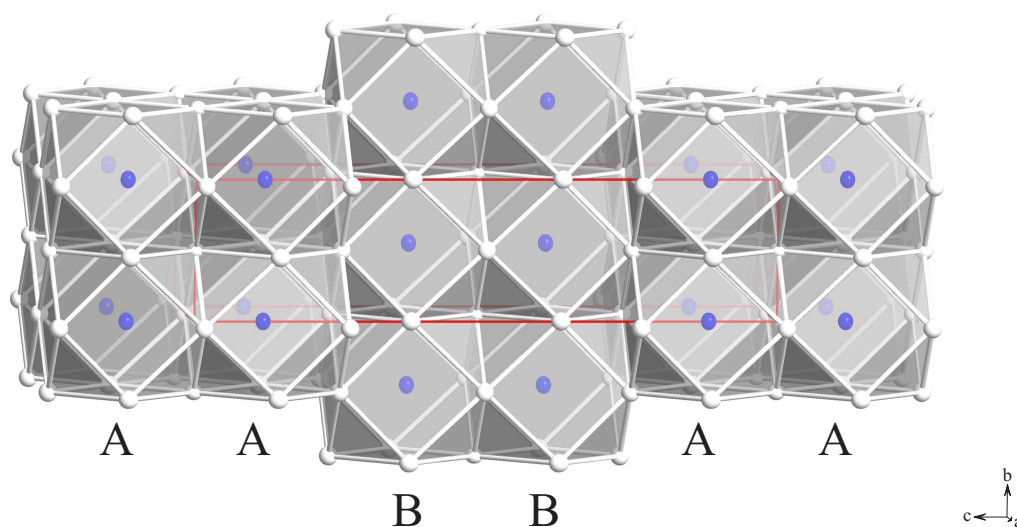


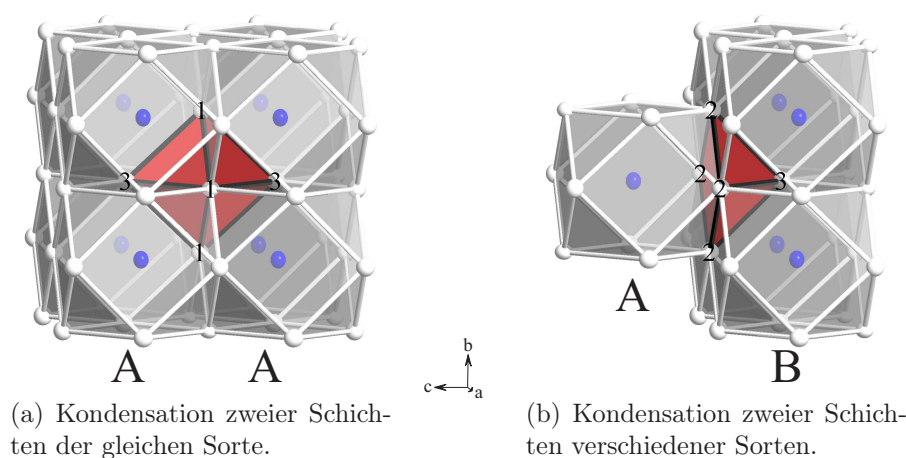
Abb. 4.6.: AAB-B-Anordnung der Schichten aus Ru@Zn_{12} -Kuboktaeder in RuZn_3 .

Tab. 4.5.: Interatomare Abstände (in pm) kleiner als 300 pm für RuZn₃.

Ru - Zn1	262,52(4)	4×	Zn2 - Zn2	266,45(2)	4×
- Zn3	267,01(2)	4×	- Zn3	266,59(5)	4×
- Zn2	279,08(4)	4×	- Ru	279,08(4)	4×
Zn1 - Ru	262,52(4)	4×	Zn3 - Zn2	266,59(5)	4×
- Zn1	266,45(2)	4×	- Ru	267,01(2)	4×
- Zn3	274,83(5)	4×	- Zn1	274,83(5)	4×

Abbildung 4.7(a) zeigt, dass zwei Schichten, welche *nicht* zueinander verschoben sind, über die (Zn1)₄-Flächen kondensieren. Acht miteinander kondensierte Kuboktaeder teilen sich jeweils eine Dreiecksfläche mit einem Oktaeder, welcher auf der unbesetzten 2b-Lage ($0\ 0\ \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$) zentriert ist.

Eine Schicht A kondensiert mit einer Schicht B über Zn2-Zn2-Kanten (Abb. 4.7(b)). Die quadratische (Zn2)₄-Fläche bildet die Grundfläche einer quadratischen Pyramide, welche sich um eine 4e-Lage befindet.

Abb. 4.7.: Kondensation der Schichten aus Ru@Zn₁₂-Kuboktaeder in RuZn₃.

4.4. Phasenbeziehung

Im Gegensatz zu FeZn_3 , kristallisiert RuZn_3 tetragonal in einer Überstruktur des Cu-Strukturtyps. FeZn_3 [16, 61] kristallisiert im γ -Messing-Strukturtyp, mit 52 Atomen in der Elementarzelle. RuZn_3 ist isotyp zu ZrAl_3 , einer $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps. Ein Bärnighausen-Stammbaum (Abb. 4.8) wurde entwickelt, um den Symmetrieabbau darzustellen. Die Symmetrie wird in vier Schritten abgebaut, die Elementarzelle um das Vierfache vergrößert, der Ursprung der Zelle um ein Viertel der neuen Elementarzelle in der \vec{c} -Richtung verschoben. Die einzelne Atomlage $4a$ in der kubischen, flächenzentrierten Zelle spaltet sich in vier Atomlagen $4c$, $4d$ und zwei $4e$ auf. Die Lage $4e$ hat einen freien z -Parameter und liegt nicht mehr auf $\frac{1}{8}$ bzw. $\frac{3}{8}$ fixiert.

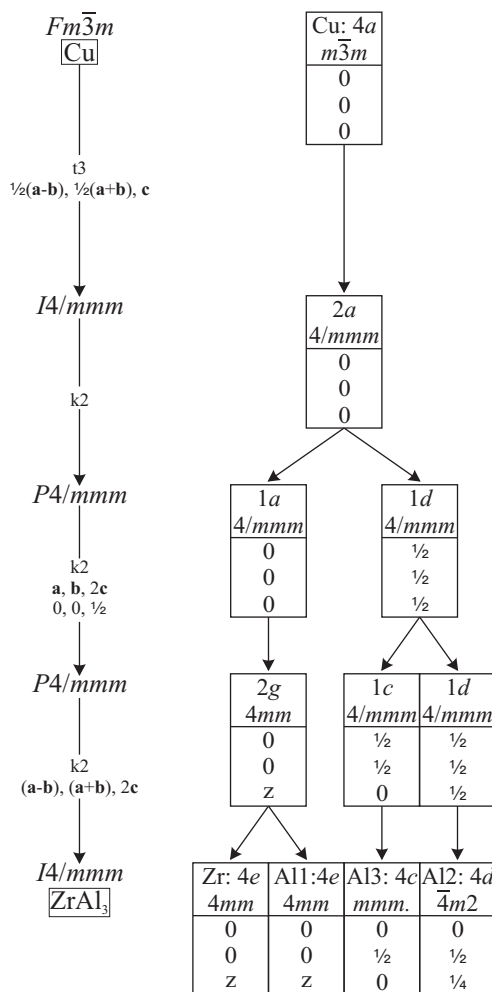


Abb. 4.8.: Bärnighausen-Stammbaum: Symmetrieabbau vom Cu-Strukturtyp ($cF4$) zum ZrAl_3 -Strukturtyp ($tI16$).

Die Atome Ru ($0\ 0\ 0,11758(3)$) und Zn3 ($\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0,12869(4)$) entfernen sich in entgegengesetzter Richtung. Aus diesem Grund wird die Elementarzelle entlang der \vec{c} -Achse ausgedehnt, das c/a -Verhältnis wird größer als *vier* und erreicht einen Wert von 4,13(1). Nur eine von 118 [74] publizierten Phasen, welche in diesem Strukturtyp kristallisieren, hat ein c/a -Verhältnis kleiner als *vier*, und zwar MgPd₃ [75] mit $c/a = 0,99$. Dies kann durch die sehr kleine Entfernung vom idealen $\frac{1}{8}$ -Wert erklärt werden.

Die Elementarzelle der ZrAl₃-Struktur ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die ZrAl₃-Struktur Ähnlichkeit mit der AuCu₃-Struktur hat.

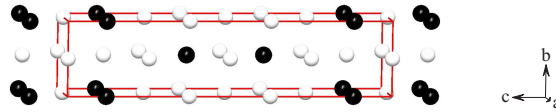


Abb. 4.9.: Elementarzelle der ZrAl₃-Struktur.

AuCu₃ [64] kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ mit 4 Atomen in der Elementarzelle. (siehe Abb. 4.10(a)) Die Majoritätskomponente, Gold, liegt am Zellenursprung. Die Kupfer-Atome zentrieren die Flächen des Würfels. Jedes Au-Atom ist kuboktaedrisch von Cu-Atomen umgeben. (siehe Abb. 4.10(b)) Die Cu-Atome sind ebenfalls kuboktaedrisch umgeben, aber von 4 Au- und 8 Cu-Atomen.

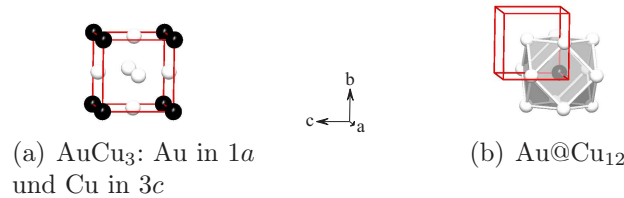


Abb. 4.10.: Elementarzelle von AuCu₃ und Kuboktaeder um das Gold-Atom.

Die Struktur von AuCu₃ zeigt in \vec{c} -Richtung eine Wechselfolge von Au₄-Quadraten, zentriert durch ein Cu-Atom in $z = 0$ und kleinere Cu₄-Quadrate in $z = \frac{1}{2}$, welche nicht zentriert sind. Diese Folge ist unendlich. In der Struktur von ZrAl₃ wird eine ähnliche Wechselfolge beobachtet. Zwei aufeinander folgende Atom-Schichten zeigen das gleiche Muster: Zr₄-Quadrat zentriert durch ein Al-Atom, gefolgt von einem Al₄-Quadrat. Anschließend verschiebt sich das Muster um $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ parallel zu $[0\ 0\ 1]$.

Die Arbeit von Christoph WANNEK [75] erwähnt zwei andere Strukturtypen, welche auch tetragonale Überstrukturen des Cu-Strukturtyps sind. (siehe Abb. 4.11) Die Phase

TiAl_3 [76] kristallisiert in einer $a \times a \times 2a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps mit 8 Atomen in der Elementarzelle, die Phase Ti_2PbPd_9 in einer $a \times a \times 6a$ -Überstruktur mit 24 Atomen in der Elementarzelle. Bei TiAl_3 verschiebt sich jedes Muster gegenüber seinem Nachbarn, bei Ti_2PbPd_9 bzw. $(\text{Ti}_{\frac{2}{3}}\text{Pb}_{\frac{1}{3}})\text{Pd}_3$ jedes dritte.

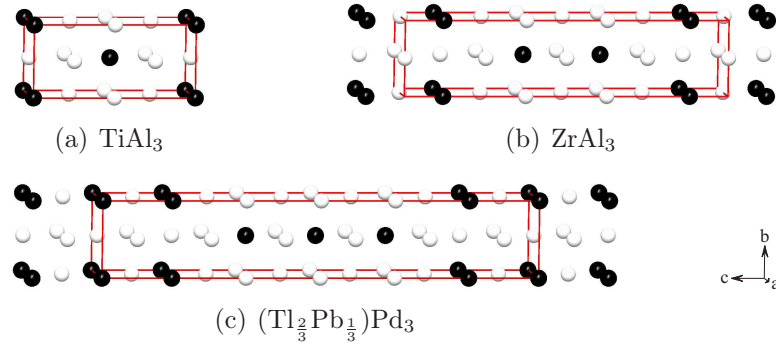


Abb. 4.11.: Elementarzellen der drei AB_3 -Überstrukturen des Cu-Strukturtyps.

Auch bei der Darstellung der AB_3 -Strukturen mit A@B_{12} -Kuboktaedern (Abb. 4.12) zeigt sich die gleiche Stapelfolge. Die Schichten aus Kuboktaedern, welche parallel zu $(1\ 1\ 0)$ über Vierecksflächen miteinander kondensieren, verschieben sich bei TiAl_3 , ZrAl_3 und $(\text{Ti}_{\frac{2}{3}}\text{Pb}_{\frac{1}{3}})\text{Pd}_3$, nach jeweils einer, zwei oder drei Schichten. Aus diesem Grund werden diese Strukturen als A^1B^1 , A^2B^2 oder A^3B^3 Antiphasendomänstrukturen beschrieben. [77]

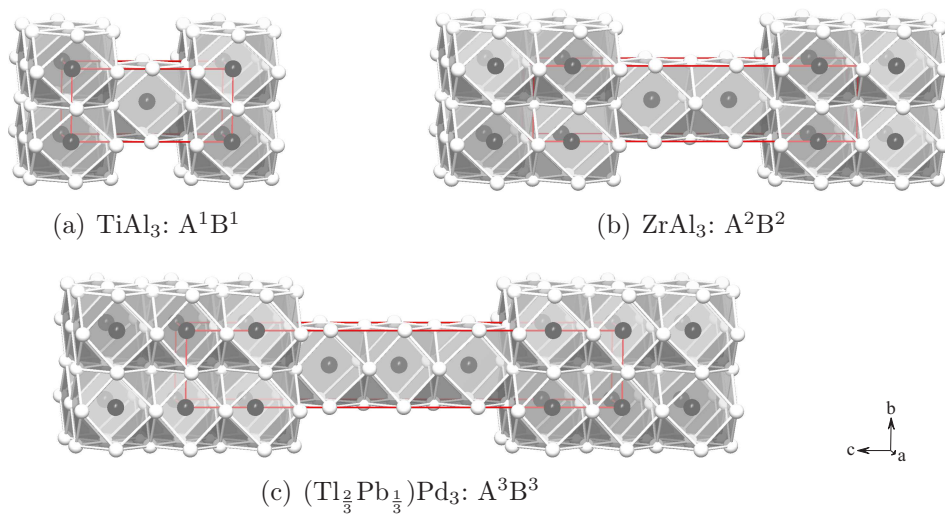


Abb. 4.12.: Anordnung der Schichten aus Kuboktaeder bei drei AB_3 -Strukturtypen.

Keine der drei erwähnten tetragonalen AB₃-Strukturen sind Überstrukturen des AuCu₃-Strukturtyps. Aber alle vier AB₃ sind Überstrukturen vom Cu-Strukturtyp, wie die Abbildung 4.13 zeigt.

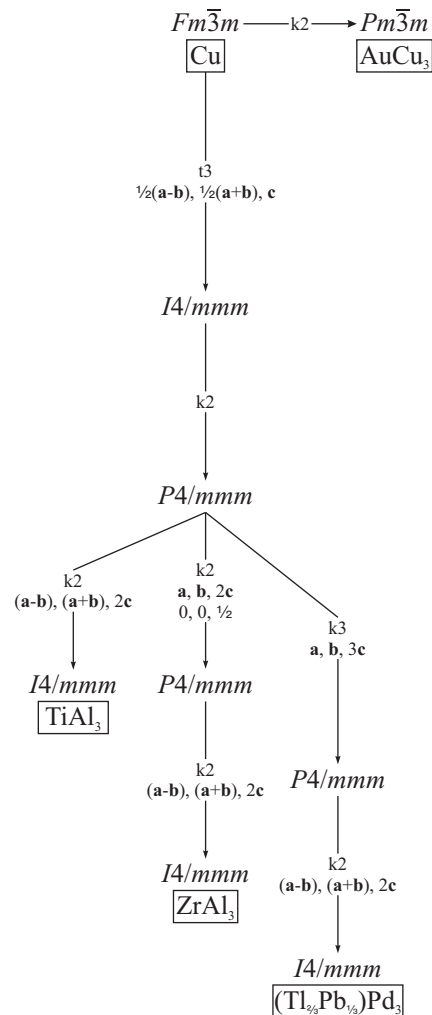


Abb. 4.13.: Bärnighausen-Stammbaum: Symmetrieabbau vom Cu-Strukturtyp zum AuCu₃-Strukturtyp und drei verschiedenen tetragonalen Varianten des AB₃-Strukturtyps.

4.5. Magnetische Eigenschaften

An zwei Proben der Phase RuZn_3 wurden Messungen des magnetischen Dipolmoments durchgeführt. Die Pulver wurden eingewogen und in einen Probenhalter eingeführt. Zwei Arten von Messungen wurden durchgeführt: temperaturabhängige bei einem konstanten Magnetfeld bei 0,1 bzw. 1 T und magnetfeldabhängige bei einer konstanten Temperatur von 5 bzw. 150 K. Details über die Durchführung der Methoden finden sich in Kapitel II.3.2. Der diamagnetische Beitrag des Probenhalters wurde korrigiert. Aus dem gemessenen Dipolmoment wurden die molare magnetische Suszeptibilität und die molare Magnetisierung berechnet. Die bei konstantem Magnetfeld gemessene molare Suszeptibilität wurde gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 4.14), die bei konstanter Temperatur gemessene molare Magnetisierung gegen das Magnetfeld (Abb. 4.15).

Die Phase RuZn_3 zeigt eine nahezu temperaturunabhängige molare magnetische Suszeptibilität. Sie ist paramagnetisch, mit $\chi_{\text{mol}} = 8,02(3) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einem Magnetfeld von 0,1 T. Der Verlauf der Messung von sfru10 ist bei ca. 120 K unterbrochen. Ob dies an der Probe liegt, oder an der Phase, konnte nicht geklärt werden. Bei der Probe bm18, welche ca. 95 w% RuZn_3 und 5 w% ZnO enthält, wurde der Dipolmoment bei 0,1 T und 1 T gemessen: χ_{mol} beträgt jeweils 6,04(1) bzw. 3,96(1) $\cdot 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, der Unterschied lässt sich durch die Feldabhängigkeit des Dipolmoments erklären. Der Unterschied in der molaren magnetischen Suszeptibilität zwischen den Proben sfru10 und bm18 konnte durch die Anwesenheit von Zinkoxid in der Probe bm18 erklärt werden, welches stark diamagnetisch ist.

Abbildung 4.15 zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit der molaren Magnetisierung gegenüber der Magnetfeldstärke. Eine kleine Hysterese wurde zwischen $-0,1$ und $0,1$ T beobachtet. Bei einem Magnetfeld von 2 T und einer Temperatur von 150 K beträgt die molare Magnetisierung $M_{\text{mol}} = 5,83(2) \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, bei 5 K beträgt sie $9,67(2) \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Messung wurde nur bei der Probe bm18 durchgeführt, welche ZnO beinhaltet. Ob die Hysterese zu ZnO oder RuZn_3 gehört, konnte nicht bestimmt werden.

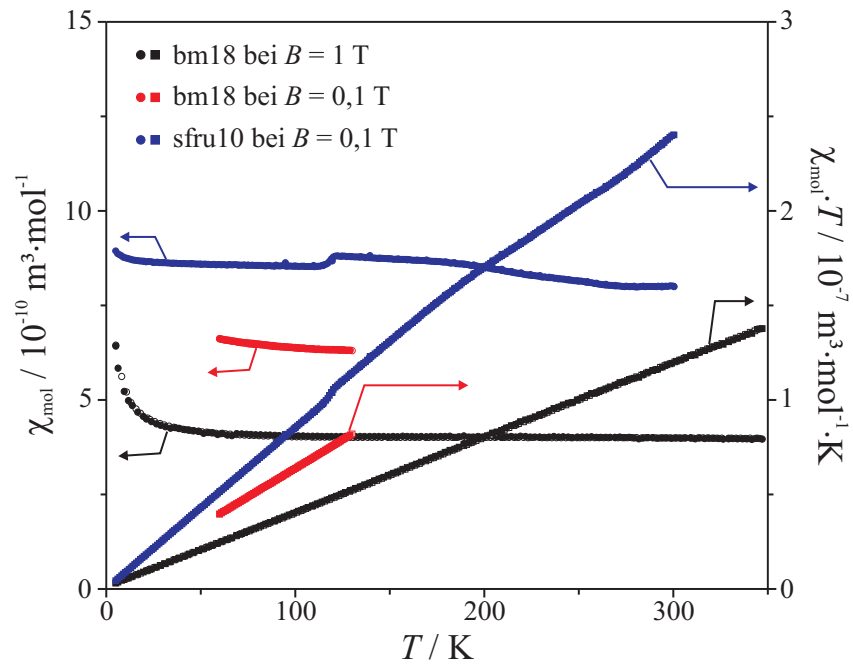


Abb. 4.14.: Temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität zweier Proben (bm18 und sfru10), die die Phase RuZn₃ beinhalten.

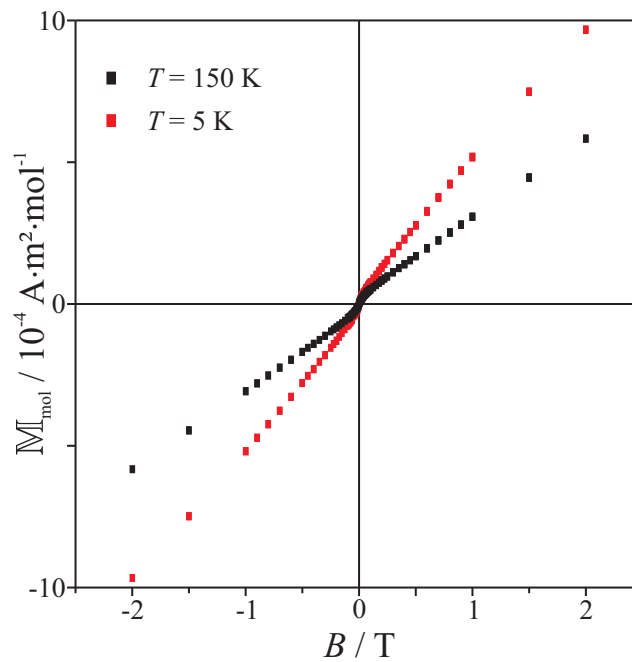


Abb. 4.15.: Feldabhängige molare Magnetisierung der Probe bm18.

4.6. Spezifischer elektrischer Widerstand

Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands wurden an einer Probe der Phase RuZn_3 durchgeführt. Das Pulver wurde zu einer rechteckigen Tablette gepresst, deren Höhe und Breite gemessen wurden. Die Probe wurde, wie in Kapitel II.3.3 beschrieben, auf die Messplatte aufgebracht. Ein konstanter Strom von 160 mA wurde an den zwei äußeren Kontakten angelegt, die Spannung im Temperaturbereich von 15–350 K gemessen. Der spezifische elektrische Widerstand wird aus den bekannten Größen Spannung, Strom, Tablettenausmaßen und dem Abstand zwischen den zwei inneren Kontakten berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen. (siehe Abb. 4.16)

Die Verbindung RuZn_3 zeigt das Verhalten eines metallischen Leiters: Der spezifische elektrische Widerstand ρ nimmt mit der Temperatur zu und beträgt 2,93(3) m Ω ·cm bei 15 K und 6,45(3) m Ω ·cm bei 300 K. Der spezifische elektrische Widerstand des elementaren Zink beträgt 5,964 $\mu\Omega$ ·cm bei 293 K, der von Ruthenium 7,1 $\mu\Omega$ ·cm bei 273 K. [55]

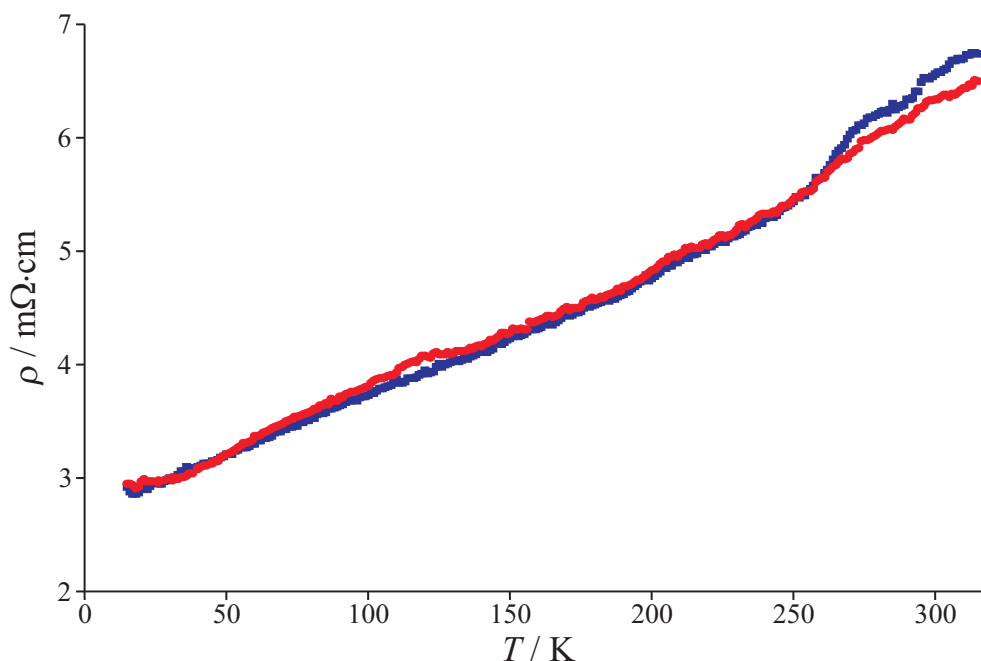


Abb. 4.16.: Spezifischer elektrischer Widerstand von RuZn_3 . (Blau ist die Abkühl-, rot die Aufheizkurve.)

4.7. Zusammenfassung

Die Phase RuZn₃ wurde bei Temperaturen unterhalb 873 K hergestellt. Bei höheren Temperaturen wurden die Proben nicht phasenrein erhalten. Wurde die Verbindung bei Temperaturen über 1400 K aufgeschmolzen, enthielten die Proben die Phasen RuZn₆ und Ru_{1-x}Zn_x neben RuZn₃, welches nanokristallin vorlag. RuZn₃ koexistiert mit RuZn₆ auf der zinkreicheren Seite und Ru_{1-x}Zn_x.

RuZn₃ kristallisiert, isotyp zu ZrAl₃ [63], in der tetragonalen Raumgruppe *I4/mmm* mit den Gitterparametern $a = 376,82(3)$ pm und $c = 1554,78(13)$ pm. Die Elementarzelle enthält 16 Atome auf vier symmetrisch unabhängigen Lagen ($1 \times$ Ru und $3 \times$ Zn). Die Struktur entspricht einer $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps. Die Überstruktur ZrAl₃ ist durch die Bildung von AABB-Antiphasendomänen bedingt. Eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit dem AuCu₃-Strukturtyp besteht nicht.

Thermischen Analysen nach schmilzt RuZn₃ bei 1377 K. RuZn₃ rekristallisiert teilweise bei 1362 K. Die Phasen RuZn₆ und Ru_{1-x}Zn_x entstehen beim Abkühlen als Nebenprodukte. RuZn₆ schmilzt bei 1318 K.

Messungen der magnetischen Eigenschaften zufolge ist RuZn₃ temperaturunabhängig paramagnetisch. Temperaturabhängige Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands ergeben, dass RuZn₃ ein metallischer Leiter ist.

5 Zusammenfassung

Drei zinkreiche Ruthenium-Zink-Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals hergestellt und strukturell charakterisiert. Alle Phasen wurden direkt aus den Elementen im reaktiven Schmelzfluss synthetisiert. Die Synthese erfolgte in evakuierten Quarzglasampullen bei Temperaturen zwischen 723 K und 1473 K. Phasenanalyse, Eingrenzung der Homogenitätsgebiete und Aufklärung der Kristallstrukturen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Die Aufklärung der komplexeren Kristallstrukturen wurde durch Röntgeneinkristalldiffraktometrie ermöglicht. Nach Möglichkeit wurden die Strukturen mit einfacheren Strukturtypen verglichen und Gruppe-Untergruppe-Stammbäume entwickelt. Thermoanalytische Untersuchungen wurden durchgeführt, um das thermische Verhalten der Verbindungen zu ermitteln. Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands und der molaren Magnetisierung wurden durchgeführt.

Die bisher zinkreichste Phase des Ru-Zn-Systems ist $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ ($x_{\text{Ru}} = 0,065$). Sie kristallisiert ähnlich wie $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ [31] und $\text{Mo}_{4+\delta}\text{Zn}_{94-\delta}$ [66] in der kubisch flächenzentrierten Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (216) mit 16 kristallographisch verschiedenen Atomlagen ($2\times\text{Ru}$, $2\times\text{Zn}/\text{Ru}$ und $12\times\text{Zn}$). Die Elementarzelle, deren a -Gitterparameter 1822,47(5) pm beträgt, umfasst 416 Atome. Die Struktur wurde durch vier unterschiedliche separierte Cluster beschrieben. Thermischen Analysen zufolge zersetzt sich die Phase $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ bei ca. 783 K zu $\text{RuZn}_{10} + \text{Zn}_{1-x}\text{Ru}_x$. $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ koexistiert mit Zink und mit RuZn_{10} auf der rutheniumreichen Seite.

Die Phase RuZn_{10} ist isotyp zu FeZn_{10} [16] und kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (194) mit 564 Atomen in der Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 1292(1)$ pm und $c = 5760(15)$ pm. Die 50 symmetrisch unterschiedlichen Atomlagen ($5\times\text{Ru}$, $3\times\text{Ru}/\text{Zn}$ und $42\times\text{Zn}$) wurden durch fünf verschiedene Cluster

und ein „Glue“-Atom beschrieben. Die Verbindung verfügt über ein Homogenitätsgebiet ($0,075 < x_{\text{Ru}} < 0,095$), welches sich vollständig mit der Summenformel $\text{Ru}_{21+\delta}\text{Zn}_{261-\delta'}$ ($0 \leq \delta \leq 5$ und $4 \leq \delta' \leq 9$) abdecken lässt. Die Phase koexistiert auf der zinkreichen Seite unter 783 K mit $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ oder über 783 K mit Zink sowie mit RuZn_6 auf der rutheniumreichen Seite. RuZn_{10} schmilzt bei 1250 K.

Die Phase RuZn_6 wurde bereits von WESTMAN ET AL. [34] identifiziert und strukturell aufgeklärt. Sie kristallisiert kubisch in der primitiven Raumgruppe $P4_132$ mit $a = 1555,75(7)$ pm ($cP252$). Sie koexistiert mit RuZn_3 auf der rutheniumreichen Seite und schmilzt bei 1318 K.

RuZn_3 ist bisher die rutheniumreichste Phase des Ru-Zn-Systems mit $x_{\text{Ru}} = 0,25$. Die Proben sind nur unter 1300 K einphasig zu erhalten, über 1300 K lagen RuZn_6 und $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_x$ als Nebenphasen vor. RuZn_3 kristallisiert isotyp zu ZrAl_3 [63] in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (139) mit 16 Atomen in der Elementarzelle, deren Gitterparameter a und c jeweils 376,82(3) pm und 1554,78(13) pm betragen. Die Struktur, aufgebaut aus vier kristallographisch unabhängigen Lagen ($1 \times \text{Ru}$ und $3 \times \text{Zn}$), ist eine $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps. Die Überstruktur ZrAl_3 ist durch die Bildung von AAB-*B*-Antiphasendomänen bedingt. Eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit dem AuCu_3 -Strukturtyp besteht nicht. Thermoanalytischen Untersuchungen nach schmilzt RuZn_3 bei 1377 K, rekristallisiert jedoch nur teilweise. Die Phasen RuZn_6 und $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_x$ liegen lediglich als Nebenprodukte vor. Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands zeigen, dass die Verbindung ein elektrischer Leiter ist. Messungen der molaren magnetischen Suszeptibilität lassen darauf schließen, dass RuZn_3 temperaturunabhängig paramagnetisch ist.

Die in Kapitel 1 an Pulverdaten verfeinerte Kristallstruktur von $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ könnte mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie ausdifferenziert werden. Zu diesem Zwecke müssten jedoch weitere Synthesemethoden angewendet werden um Einkristalle zu züchten.

Alle besprochenen strukturellen und thermoanalytischen Ergebnisse über das Ru-Zn-System sind in Abbildung 5.1 zusammengefasst.

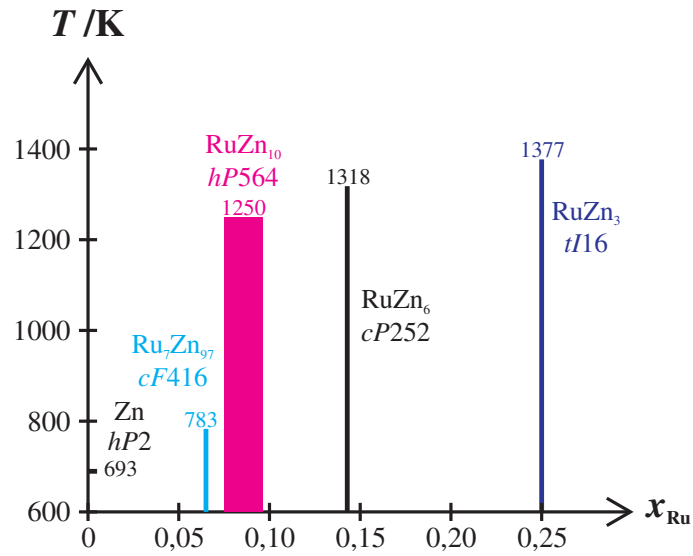


Abb. 5.1.: Phasendiagramm des Ru-Zn-Systems.

Teil V.

System Os-Zn

1 OsZn₁₀

DEBRAY ET AL. [6,7] haben nach Untersuchungen des Systems Os-Zn festgestellt, dass Osmium keine intermetallische Verbindung mit Zink bildet.

Es gelang im Rahmen dieser Dissertation zwei Phasen (OsZn₁₀ und „OsZn₄“) erstmals herzustellen, eine davon wurde strukturell charakterisiert.

Über die Kristallstruktur von OsZn₁₀ wird berichtet. Eine kurze Beschreibung der Synthesebedingungen von „OsZn₄“ wird gegeben.

1.1. Probenherstellung

Die Synthese der Verbindungen entsprach der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Es gelang, die Phase aus den Elementen herzustellen, wobei hier die thermische Behandlung entscheidend ist. Es wurden Proben mit einem Osmium-Stoffmengenanteil von 0,05 bis zu 0,5 hergestellt.

- OsZn₁₀ wurde nur unter 1000 K erhalten. Bei den Proben, welche über 1000 K erhitzt wurden, war eine lange thermische Behandlung bei 723 K nötig, um die Phase zu erhalten.
- „OsZn₄“ ist bei einem Stoffmengenanteil $x_{\text{Os}} = 0,2$, unterhalb 1000 K herstellbar.

Eine Übersicht über die Synthese der Proben des Os-Zn-Systems ist in Tabelle 1.1 zu finden.

Tab. 1.1.: Probenherstellung im System Os-Zn.

Präparat	$x_{\text{Os}} / \%$	$m_{\text{Os}} / \text{mg}$	$m_{\text{Zn}} / \text{mg}$	Temperaturprofil		Phase(n)
eg01	9,1	67,72	232,56	973 K	(1 d)	OsZn ₁₀ + Os
eg02	9,1	67,93	233,44	973 K	(2 d)	OsZn ₁₀
eg03	9,1	67,31	231,88	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀
eg04	9,1	67,51	231,96	773 K	(4 d)	OsZn ₁₀
eg05	9,1	67,72	232,55	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀
eg06	6,2	48,66	251,08	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀
eg07	12,5	88,12	211,94	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀ + Os
eg08	12,5	87,98	211,50	973 K	(2 d)	OsZn ₁₀ + Os
eg09	20,0	122,76	168,93	873 K	(3 d)	Os + Zn
eg10	20,0	135,16	185,52	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀ + Os
eg11	25,0	148,20	152,81	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀ + Os
eg12	25,0	147,80	152,42	973 K	(2 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg01	20,0	82,66	113,75	773 K	(2 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg02	19,0	80,80	118,50	773 K	(2 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg03	21,1	73,00	93,70	773 K	(2 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg04	19,0	73,14	107,07	773 K	(3 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg05	20,0	84,40	116,00	773 K	(3 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg06	21,0	90,30	116,64	773 K	(3 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg07	24,8	102,83	107,09	1223 K	(2 h) 833 K (6 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg08	30,0	98,51	79,16	1223 K	(2 h) 833 K (6 d)	OsZn ₁₀ + Os
elg09	8,8	107,88	383,35	1223 K	(2 h) 833 K (6 d)	OsZn ₁₀ + Zn
elg10	19,9	204,94	283,31	1223 K	(1 h) 700 K (48 h)	OsZn ₁₀ + Os
ns01	6,4	80,34	405,09	1323 K	(3 h)	OsZn ₁₀ + Zn
ns02	8,2	102,10	395,33	1323 K	(3 h)	OsZn ₁₀
ns03	9,9	127,38	397,20	1323 K	(3 h)	OsZn ₁₀
ns04	8,0	40,32	159,58	1273 K	(1 h)	OsZn ₁₀
ns05	8,0	40,33	159,68	1273 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Zn
ns06	10,0	48,89	151,23	1273 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ns07	10,0	48,83	151,11	1273 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ns08	20,0	84,23	115,78	1223 K	(1 h) 1073 K (2 w)	OsZn ₁₀ + Os
ns09	8,1	102,03	397,99	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀
ns10	8,1	102,07	397,98	873 K	(3 d)	OsZn ₁₀
ns11	5,0	26,51	173,46	723 K	(5 d) *	OsZn ₁₀ + Zn
ns12	8,0	100,95	399,24	973 K	(1 h) *	OsZn ₁₀
ca401	18,1	114,32	178,22	1400 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ca402	19,0	120,98	176,97	1400 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ca403	20,0	125,90	172,66	1400 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ca404	21,1	126,54	162,94	1400 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ca405	22,0	134,51	164,10	1400 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ca406	8,0	62,26	246,13	1423 K	(1 h)	OsZn ₁₀
ca407	9,0	66,35	230,72	1423 K	(1 h)	OsZn ₁₀
ca408	10,0	73,39	226,62	1423 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ca409	11,0	80,34	223,49	1423 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
ca410	50,1	212,97	73,04	1073 K	(5 d) *	OsZn ₁₀ + Os
sfos01	10,0	73,40	226,80	1323 K	(1 h) 923 K (30 d)	OsZn ₁₀
sfos02	15,0	101,80	198,20	1323 K	(1 h) 923 K (30 d)	OsZn ₁₀ + Os
sfos03	20,0	124,58	171,35	1323 K	(1 h) 923 K (30 d)	„OsZn ₄ “
sfos04	25,0	147,70	152,30	1323 K	(1 h) 923 K (30 d)	„OsZn ₄ “ + Os
sfos05	20,0	131,90	179,78	1370 K	(1 h) 873 K (8 w)	OsZn ₁₀ + Os
sfos06	20,0	127,36	174,93	1370 K	(1 h) 873 K (8 w)	OsZn ₁₀ + Os
sfos07	20,0	129,67	178,30	1370 K	(1 h) 873 K (8 w)	OsZn ₁₀ + Os
sfos08	20,0	123,62	169,79	1370 K	(1 h) 873 K (8 w)	OsZn ₁₀ + Os
sfos09	20,0	91,31	125,64	1573 K	(1 h)	OsZn ₁₀ + Os
sfos-a	8,0	99,30	392,50	1273 K	(1 h) 923 K (2 m) *	OsZn ₁₀
sfos-b	10,0	94,60	292,40	1273 K	(1 h) 923 K (2 m) *	OsZn ₁₀ + Os

* Diese Proben wurden anschließend abgeschreckt.

1.2. Homogenitätsgebiet und thermische Stabilität

Die Phase „OsZn₄“ scheint mit Zn auf der zinkreichen und mit Os auf der zinkarmen Seite zu koexistieren. Abbildung 1.1 zeigt das Pulverdiffraktogramm einer Probe, welche phasenrein zu sein scheint. Es sind keine Reflexe der Phasen OsZn₁₀, Os oder Zn zu beobachten. Das Pulverdiffraktogramm ist sehr reflexreich, was auf eine strukturell komplexe Phase schließen lässt. Es wurden keine weiteren Analysen durchgeführt.

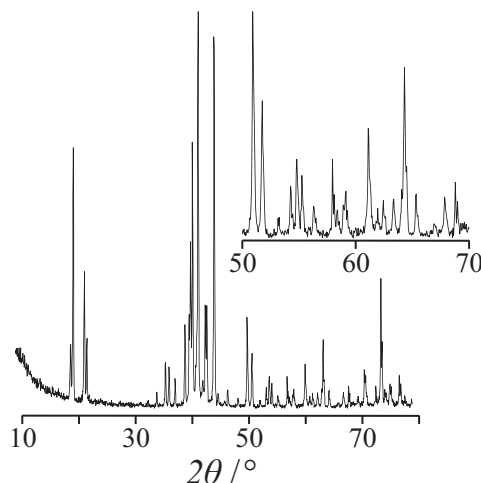


Abb. 1.1.: Röntgenpulverdiffraktogramm von „OsZn₄“ (sfos03). Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 50° und 70° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt.

OsZn₁₀ koexistiert mit Zn und Os_{1-x}Zn_x. Es gelang Proben phasenrein zu erhalten (Abb. 1.2). Die Eingrenzung des Homogenitätsgebiets erwies sich jedoch als problematisch, da die Nachbarphasen von OsZn₁₀ Randlösungsphasen sind, deren Zusammensetzung unbekannt ist. Die Gitterparameter von OsZn₁₀ zeigen keine einheitliche Variation (siehe Tab 1.2).

Es wurde zunächst angenommen, dass die Verbindung bei 1160 K schmilzt und teilweise bei 1075 K rekristallisiert (Abb. 1.3). Jedoch bestand die Probe nach der Analyse aus einer Tablette aus reinem Osmium, welche ihre ursprüngliche Form behalten hatte. Das abgeschiedene Zink kondensierte am kälteren Teil der Ampulle. Das Signal des thermischen Effektes bei 1160 K ist tatsächlich der Siedepunkt von Zink. Dieser wird durch Verunreinigung durch Osmium um 20 K abgesenkt. Das Verhalten, welches bei 1075 K beobachtet wurde, konnte nicht aufgeklärt werden.

Tab. 1.2.: Gitterparameter der Phase OsZn_{10} mit koexistierenden Phasen. Als Startparameter wurden die Daten des Kristalls **1** benutzt. (siehe Tab. 1.3)

$x_{\text{Os}}/\%$ Probe	5,0 ns11	8,2 ns02	20, ns08
Zn	a/pm	266,49(1)	-
	c/pm	494,75(2)	-
	$R_{\text{B}}/\%$	3,807	-
	$w/\%$	34,4(8)	-
OsZn_{10}	a/pm	1293,6(1)	1292,60(7)
	c/pm	5769,6(7)	5770,0(4)
	$V_{\text{EZ}}/10^6 \text{pm}^3$	8361,299	8348,938
	$V_{\text{at}}/10^6 \text{pm}^3$	14,83	14,80
	$R_{\text{B}}/\%$	5,189	6,588
	$w/\%$	65,61(4)	100
Os	a/pm	-	273,39(1)
	c/pm	-	431,99(2)
	$R_{\text{B}}/\%$	-	6,414
	$w/\%$	-	13,5(4)
	$R_{\text{P}}/\%$	9,196	10,233
	$R_{\text{wP}}/\%$	12,386	13,351

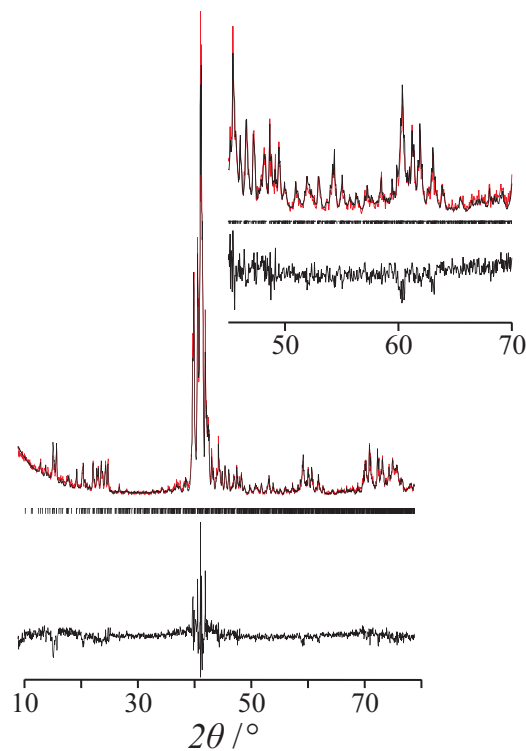


Abb. 1.2.: Oben: Gemessenes (rot) und berechnetes (schwarz) Röntgenpulverdiffraktogramm von OsZn_{10} (Probe ns02); Mitte: Reflexlagen; unten: Differenzkurve der Rietveld-Verfeinerung. Eine Vergrößerung des Diffraktogramms zwischen den Winkeln 45° und 70° ist in der oberen rechten Ecke gezeigt. Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tab. 1.2 gegeben.

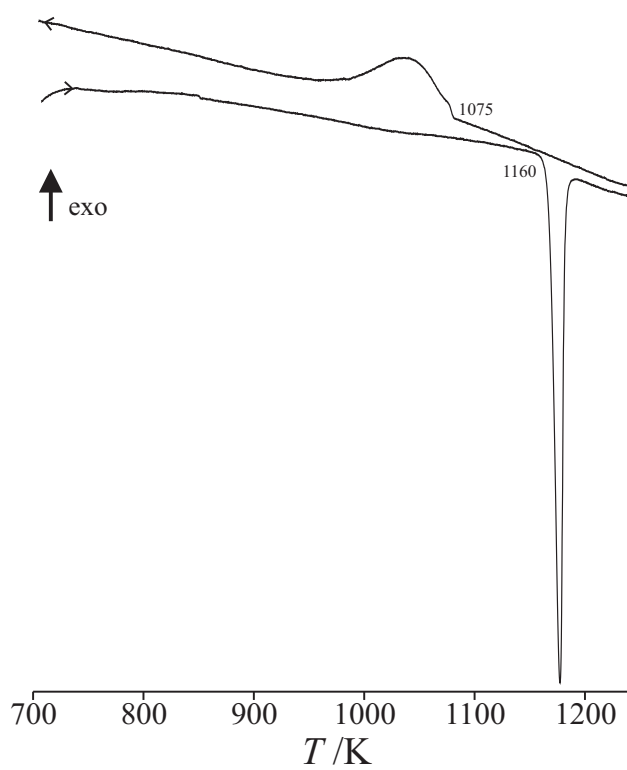


Abb. 1.3.: Thermogramme von OsZn₁₀ (ns02).

1.3. Kristallstruktur von OsZn₁₀

Die Kristallstrukturdaten von OsZn₁₀ wurden anhand von Einkristallen verfeinert, ebenso wie die von RuZn₁₀ (siehe Kap. IV.3). Sechs Kristalle wurden gemessen. Da die Ergebnisse vergleichbar waren, werden im folgenden exemplarisch die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung zweier Messungen besprochen (siehe Tab. 1.3). Nach der vollständigen Verfeinerung von 308 bzw. 337 Variablen konnten $wR(F^2)(\text{all})$ -Werte von 7,17 bzw. 8,91 erreicht werden.

OsZn₁₀ kristallisiert, wie RuZn₁₀ und FeZn₁₀ in der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die Elementarzelle mit Gitterparametern von $a = 1295(2)$ pm und $c = 5761(9)$ pm umfasst 564 Atome (Pearsonsymbol: $hP564 - 8$), welche auf 50 kristallographisch unabhängigen Lagen ($5 \times \text{Os}$, $3 \times \text{M}$ (Os/Zn), $42 \times \text{Zn}$) liegen. Die Daten der Einkristallstrukturanalyse sind in den Tabellen D.1 und D.3 wiedergegeben.

Die sechs gemessenen Kristalle der Verbindung OsZn₁₀ haben Summenformeln zwischen Os_{23,6}Zn_{254,8} ($x_{\text{Os}} = 8,5\%$) und Os_{24,5}Zn_{254,5} ($x_{\text{Os}} = 8,8\%$). Die Phasenbreite der Struktur geht mit Gemischt- und Teilbesetzung sowie Lagefehlordnung einher.

Tab. 1.3.: Daten zur Kristallstrukturbestimmung von OsZn₁₀.

	Kristall 1	Kristall 2
Kristallherkunft (siehe Tab. 1.1)	sfos09	eg01
<i>Kristallographische Daten</i>		
Summenformel	Os _{23,8} Zn _{254,2} OsZn _{10,68}	Os _{24,5} Zn _{254,5} OsZn _{10,38}
Os-Stoffmengenanteil / %	8,57	8,78
Raumgruppe (N°)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (194)	
<i>Z</i>	2	
Pearsonsymbol	<i>hP</i> 564	
<i>a</i> / pm	1293,03(6)	1295,06(5)
<i>c</i> / pm	5762,2(2)	5752,3(2)
Volumen / 10 ⁶ pm ³	8343,03(6)	8355,2(6)
molare Masse / g·mol ⁻¹	21148,78	21306,65
$\rho_{\text{rö}}$ / g·cm ⁻³	8,418	8,469
μ / mm ⁻¹	53,737	54,245
<i>Datensammlung</i>		
Kristallgröße / μm^3	15 × 15 × 40	60 × 60 × 80
Diffraktometer	IPDS II (STOE & Cie)	
Temperatur / K	293(2)	
Strahlung	Mo–K α	
Monochromator	Graphit	
Abstand Kristall-IP / mm	160	140
2 $\theta_{\text{max.}}$ / °	46,74	50,53
ϕ ; $\omega_{\text{min.}}$ – $\omega_{\text{max.}}$; $\Delta\omega$ / °	35 ; 35 – 85 ; 0,5	80 ; 0 – 180 ; 1
Erfasste Reflexe	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 5$ $-62 \leq l \leq 57$	$-15 \leq h \leq 14$ $-15 \leq k \leq 15$ $-67 \leq l \leq 67$
Anzahl der Reflexe	21121	78927
<i>Datenreduktion</i>		
Programm	IPDS II-Software/X-RED	
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE	
max. / min. Transmission	0,4880 / 0,3153	0,1384 / 0,0351
unabhängige Reflexe	2185	2742
<i>R</i> _{int.}	5,68	12,49
<i>Verfeinerung</i>		
Programm	SHELXS, XL-97	
verfeinert nach	$ F_0 ^2$	
Reflexe $I_0 > 2\sigma(I_0)$	1819	2115
Variable	308	337
<i>R</i> (<i>F</i>)($I_0 > 2\sigma(I_0)$)	2,82	3,91
<i>R</i> (<i>F</i>) (all)	3,74	5,89
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (all)	7,17	8,91
Goodness of fit	1	1,006
$\Delta\rho_{\text{max.}}/10^{-6}$ e · pm ⁻³	1,425	2,039
$\Delta\rho_{\text{min.}}/10^{-6}$ e · pm ⁻³	-1,124	-1,273
Extinktionskoeffizient	0,000034(6)	0,000034(4)
$1/w = \sigma^2(F_o^2) + (0,1(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3)^2$		

Die aus 50 kristallographisch unterscheidbaren Atomen bestehende Struktur von OsZn_{10} lässt sich, genau wie die von RuZn_{10} (siehe Kap. IV.3), in drei unterschiedlich große Cluster, ein zweidimensional ausgedehntes poröses Netzwerk aus kondensierten OsZn_{12} -Ikosaedern und ein „Glue“-Atom (Zn_{47}) zerlegen. Das auffälligste Merkmal ist ein fünfschaliger, geordneter $\text{Os}_{13}\text{Zn}_{114}$ -Cluster (Lagen 01 – 17) von nahezu ikosaedrischer Symmetrie. Er besteht aus einem $\text{Os}@\text{Zn}_{12}@\text{Zn}_{30}@\text{Os}_{12}$ -Mackay-Cluster, der seinerseits von einem Zn_{60} -Rhombenikosidodekaeder umgeben ist, über dessen Fünfecksflächen 12 weitere Zn-Atome ikosaedrisch angeordnet sind. Die näherungsweise kugelförmigen 1,5 nm-großen Cluster sind über gemeinsame Rhomben und Ikosaederkanten verknüpft und nach dem Motiv einer dichten Packung zu Schichten um $z = 0$ und $\frac{1}{2}$ angeordnet. In der Hälfte der Mulden befinden sich $\text{Zn}@\text{Zn}_4$ -Tetraeder ($\text{Zn}_{48} - 50$). In die übrigen Mulden ragt jeweils ein OsZn_{26} -Cluster (Lagen 37 – 46). Mit der abgewandten Seite tauchen diese Cluster in die porösen Bereiche des Ikosaedernetzwerks (Lagen 18 – 36) ein (siehe Abb. 1.4). Genauso wie in den Strukturen von RuZn_{10} und FeZn_{10} sind in der Struktur von OsZn_{10} die Lagen 09, 20 und 21 gemischtbesetzt, 37, 38 und 43 unterbesetzt und die Lagen 38 – 41 aufgespalten.

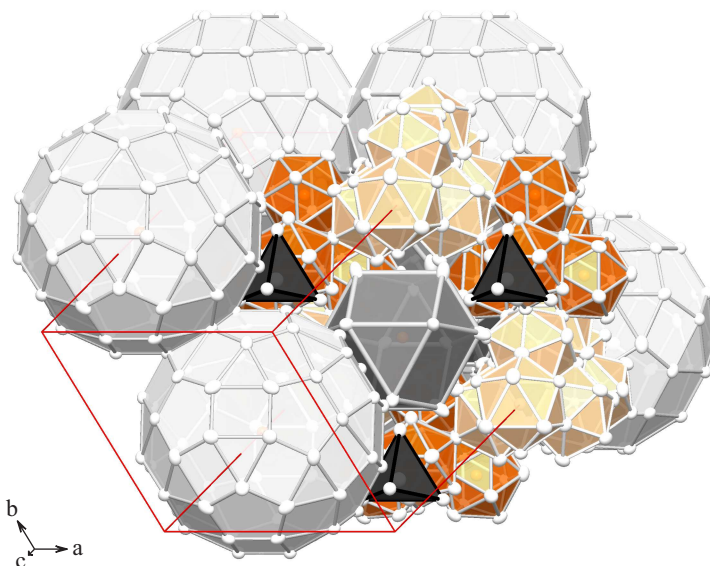


Abb. 1.4.: Darstellung der Anordnung der fünf verschiedenen Cluster in der halben Elementarzelle.

2 Zusammenfassung

Zwei zinkreiche Osmium-Zink-Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt, eine strukturell charakterisiert.

Die Phase OsZn_{10} , $\text{Os}_{24}\text{Zn}_{254}$, ist isotyp zu RuZn_{10} und FeZn_{10} [16] und kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (194) mit 564 Atomen in der Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 1295(2)$ pm und $c = 5761(9)$ pm. Die 50 symmetrisch unterschiedlichen Atomlagen ($5 \times \text{Os}$, $3 \times \text{Os/Zn}$ und $42 \times \text{Zn}$) wurden durch fünf verschiedene Cluster und ein „Glue“-Atom beschrieben. OsZn_{10} zersetzt sich bei 1160 K zu reinem Os und Zn.

Eine Phase mit der annähernden Zusammensetzung „ OsZn_4 “ konnte identifiziert werden. Die Aufklärung der Kristallstruktur steht noch aus.

Teil VI.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen im zinkreichen Zustandsgebiet der Systeme Rhodium-, Ruthenium- und Osmium-Zink systematisch untersucht:

- Sechs der neun zinkreichen Verbindungen im Rh-Zn-System (RhZn_{13} , $\text{Rh}_{16}\text{Zn}_{141}$, $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$, $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$, „ $\text{Rh}_{20}\text{Zn}_{92}$ “, $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$, RhZn_3 , „ RhZn_2 “ und RhZn) wurden erstmals hergestellt. $\text{Rh}_{16}\text{Zn}_{141}$, $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$, $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ und RhZn_3 wurden strukturell charakterisiert.
- Zwei der vier zinkreichen Verbindungen im Ru-Zn-System ($\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$, RuZn_{10} , RuZn_6 und RuZn_3) wurden erstmals hergestellt. $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$, RuZn_{10} und RuZn_3 wurden strukturell charakterisiert.
- Zwei zinkreichen Verbindungen im Os-Zn-System (OsZn_{10} und „ OsZn_4 “) wurden erstmals hergestellt, OsZn_{10} wurde strukturell charakterisiert.

Alle Phasen wurden aus den Elementen im reaktiven Schmelzfluss synthetisiert; der Zink-Stoffmengenanteil x_{Zn} wurde zwischen 0,5 und 0,95 variiert. Die Synthese erfolgte in evakuierten Quarzglasampullen bei Temperaturen zwischen 723 K und 1473 K. Phasenanalyse, Eingrenzung der Homogenitätsgebiete und Aufklärung der Kristallstrukturen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Röntgeneinkristalldiffraktometrie ermöglichte die Aufklärung der komplexen Kristallstrukturen. EDX-Analysen wurden durchgeführt, um sicherzustellen, dass sich keine anderen Elemente als die verwendeten in den Proben befanden. Die Strukturen wurden mit einfacheren Strukturtypen verglichen. Nach Möglichkeit wurden Gruppe-Untergruppe-Stammbäume entwickelt. Thermische Analysen wurden durchgeführt, um das thermische Verhalten einzelner Verbindungen zu ermitteln und um Phasenbeziehungen festzustellen. Bei einzelnen Phasen wurden Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands oder der molaren Magnetisierung durchgeführt.

Die erste Phase, deren Kristallstruktur aufgeklärt wurde, ist die Phase RhZn_9 .

Die Verbindung hat die genauere Summenformel $\text{Rh}_{16}\text{Zn}_{141}$ und liegt von ihrer Zusammensetzung ($x_{\text{Rh}} = 0,105(2)$) her zwischen den zwei bereits bekannten und von

JEITSCHKO ET AL. [30] publizierten Phasen RhZn_{13} ($x_{\text{Rh}} = 0,0714$, CoZn_{13} -Strukturtyp: $mS28$, $a = 1090,8(2)$ pm, $b = 753,7(2)$ pm, $c = 512,7(1)$ pm und $\beta = 101,02(2)^\circ$) und $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ ($x_{\text{Rh}} = 0,1538$, γ -Messing-Strukturtyp: $I\bar{4}3m$, $a = 909,1(2)$ pm). RhZn_9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2(5)$ mit 79 kristallographisch unabhängigen Lagen ($8 \times \text{Rh}$, $2 \times \text{Zn/Rh}$ und $69 \times \text{Zn}$). Die Elementarzelle, deren Gitterparameter $a = 2564,76(15)$ pm, $b = 912,04(6)$ pm, $c = 1969,35(12)$ pm und $\beta = 94,376(5)^\circ$ betragen, umfasst 314 Atome. Obwohl keine direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den drei Phasen existieren, zeigen verschiedene Darstellungen, in pentagonal antiprismatischen Säulen (siehe Abb. 1), sowie als Defektvariante des AlB_2 -Strukturtyps, dass die RhZn_9 -Struktur Ähnlichkeit mit den CoZn_{13} - und γ -Messing-Strukturtypen hat. Thermoanalytischen Untersuchungen zufolge sind die drei Phasen voneinander abhängig. RhZn_{13} zersetzt sich bei 833 K zu RhZn_9 unter Abgabe von Zink. RhZn_9 zersetzt sich, ebenfalls unter Abgabe von Zink, bei 990 K zu $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ bevor es bei 1237 K schmilzt. Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands zeigen, dass die drei Verbindungen elektrische Leiter sind.

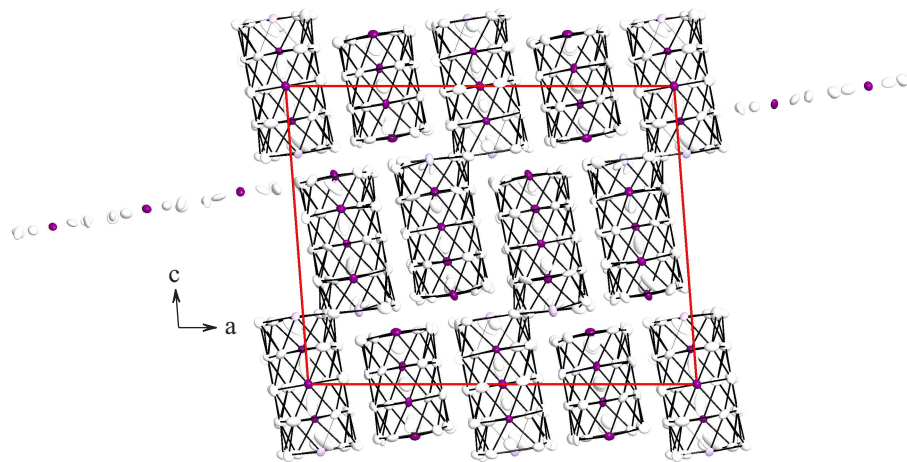


Abb. 1: Darstellungen der Elementarzelle von RhZn_9 in pentagonal antiprismatischen Säulenfragmenten.

Die Phasen $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$, „ $\text{Rh}_{20}\text{Zn}_{92}$ “ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ schienen im γ -Messing-Strukturtyp zu kristallisieren. WESTGREN ET AL. [48, 51] gingen allerdings davon aus, dass es sich hierbei nur um eine Phase handelte, deren Summenformel $\text{Rh}_5\text{Zn}_{21}$ sei. $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ sind, wie $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ auch, Überstrukturen des Wolfram-Strukturtyps. Ein Bärnighausen-Stammbaum bestätigte die aus der Metrik vorausgesagte Phasenbeziehung. $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmce$ (64) mit einer Zellenvergrößerung von $3 \cdot a_\beta \sqrt{2} \times 3a_\beta \times p \cdot a_\beta \sqrt{2}$, mit jeweils $p = 17$ und 11. Die Elementarzelle umfasst jeweils 588 bzw. 380 Atome, welche auf 49 bzw. 32 symmetrisch unterschiedlichen Lagen liegen.

Obwohl keine direkte strukturelle Verbindung zwischen dem γ -Messing-Strukturtyp und den orthorhombischen Strukturen existiert, lassen sich letztere durch γ -Messing-Struktur-Merkmale (siehe Abb. 2) beschreiben. Thermische Analysen zeigen, dass der Schmelzpunkt von $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ und $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ leicht über dem von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ liegt. Die Schmelztemperatur der orthorhombischen Überstrukturen des W-Strukturtyps steigt mit der Rh-Konzentration an.

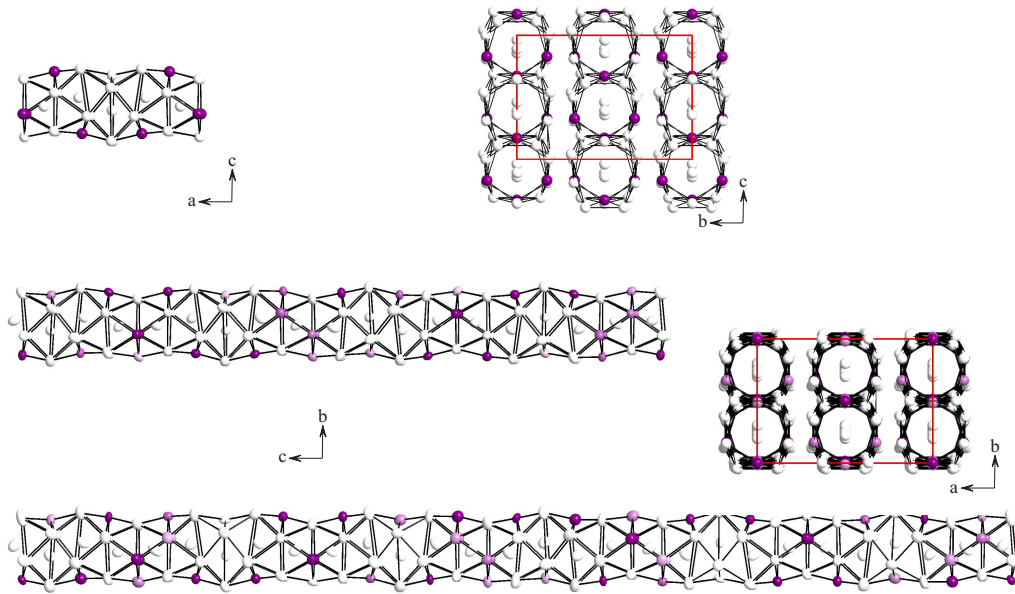


Abb. 2: Darstellungen von $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ (oben), $\text{Rh}_{17}\text{Zn}_{78}$ (Mitte) und $\text{Rh}_{26}\text{Zn}_{121}$ (unten) in pentagonal antiprismatischen Säulen.

Beide Phasen RuZn_3 und RhZn_3 kristallisieren isotyp zu ZrAl_3 [63] in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (139). Die Struktur, aufgebaut aus vier kristallographisch unabhängigen Lagen ($1 \times \text{Ru}$ bzw. Rh und $3 \times \text{Zn}$), entspricht einer $a \times a \times 4a$ -Überstruktur des Cu-Strukturtyps, die Elementarzelle umfasst 16 Atome. Die Überstruktur ZrAl_3 ist durch die Bildung von AABB-Antiphasendomänen mit Versetzung um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ senkrecht zu $[0\ 0\ 1]$ nach jeweils zwei kubischen Elementarzellen bedingt (siehe Abb. 3). Eine direkte Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit dem AuCu_3 -Strukturtyp besteht nicht. Bei der Struktur von ZrAl_3 stehen zwei freie Parameter (c/a und z der 4e-Lage) mehr zur Verfügung, als bei der Struktur von AuCu_3 .

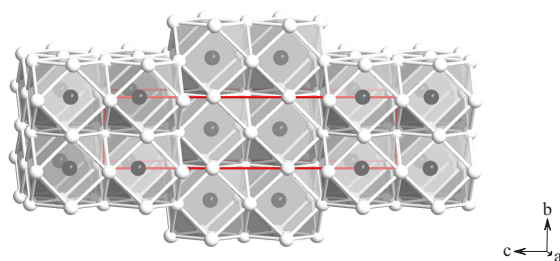


Abb. 3: AABB-Antiphasendomäne in RuZn_3 bzw. RhZn_3 .

Für RhZn_3 betragen die Gitterparameter $a = 377,749(7)$ pm und $c = 1545,91(4)$ pm und ergeben ein c/a -Verhältnis von 4,09(1). Thermischen Analysen zufolge zersetzt sich die Phase bei 1335 K unter Abgabe von Zink zu „ RhZn_2 “, bevor es bei 1378 K schmilzt. Messungen der molaren magnetischen Suszeptibilität ergeben, dass RhZn_3 temperaturunabhängig paramagnetisch ist.

RuZn_3 ist bisher die rutheniumreichste Phase des Ru-Zn-Systems. Ihre Elementarzelle hat Gitterparameter von $a = 376,82(3)$ pm und $c = 1554,78(13)$ pm und ein c/a -Verhältnis von 4,13(1). Thermoanalytischen Untersuchungen nach schmilzt RuZn_3 bei 1377 K, rekristallisiert jedoch nur teilweise. Die Phasen RuZn_6 ($x_{\text{Ru}} = 0,1429$, $P4_132$, $a = 1555,75(7)$ pm) [34] und $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_x$ liegen lediglich als Nebenprodukte vor. Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands zeigen, dass RuZn_3 ein elektrischer Leiter ist. Messungen der molaren magnetischen Suszeptibilität lassen darauf schließen, dass RuZn_3 temperaturunabhängig paramagnetisch ist.

Die Phasen RuZn_{10} und OsZn_{10} kristallisieren isotyp zu FeZn_{10} in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc(194)$ mit $a = 1292(1)$ pm und $c = 5760(15)$ pm ($hP564$). Die aus 50 kristallographisch unterscheidbaren Atomen ($5 \times \text{Ru}$, $42 \times \text{Zn}$, $3 \times (\text{Ru}, \text{Zn})$) bestehende Struktur lässt sich in drei Cluster, ein zweidimensional ausgedehntes poröses Netzwerk aus kondensierten RuZn_{12} -Ikosaedern und ein „Glue“-Atom zerlegen. Das auffälligste Merkmal ist ein fünfschaliger $\text{Ru}_{13}\text{Zn}_{114}$ -Cluster von nahezu ikosaedrischer Symmetrie. Er besteht aus einem $\text{Ru}@\text{Zn}_{12}@\text{Zn}_{30}@\text{Ru}_{12}$ -Mackay-Cluster, der seinerseits von einem Zn_{60} -Rhombenikosidodekaeder umgeben ist, über dessen Fünfecksflächen 12 weitere Zn-Atome ikosaedrisch angeordnet sind. Die näherungsweise kugelförmigen Cluster, deren Durchmesser ca. 1,5 nm beträgt, sind über gemeinsame Rhomben und Ikosaederkanten verknüpft und nach dem Motiv einer dichten Packung zu Schichten um $z = 0$ und $\frac{1}{2}$ angeordnet. In der Hälfte der Mulden befinden sich $\text{Zn}@\text{Zn}_4$ -Tetraeder. In die übrigen Mulden ragt jeweils ein γ - bzw. β -Cluster der Zusammensetzung $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_{26}$. Mit der abgewandten Seite tauchen diese Cluster in die porösen Bereiche des Ikosaedernetzwerks ein (siehe Abb. 4). Die Phasenbreite der Struktur, welche mit der Summenformel $\text{Ru}_{21+\delta}\text{Zn}_{261-\delta'}$ ($0 \leq \delta \leq 5$ und $4 \leq \delta' \leq 9$) abgedeckt ist, geht mit Gemischt- und Teilbesetzung sowie Lagefehlordnung einher. Letztere ist auf das zweifach überdachte hexagonale Prisma des $\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_{26}$ -Clusters beschränkt. Die ermittelten Ru- bzw. Os-Positionen weichen von der Fe-Zuordnung [16] ab, was darauf zurückzuführen ist, dass Fe neben Zn wegen des geringen Streukontrasts nicht zuverlässig röntgenographisch bestimmt werden kann. Thermische Analysen nach schmilzt RuZn_{10} bei 1250 K. OsZn_{10} zersetzt sich bei 1160 K zu reinem Os und Zn.

$\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ ist die bisher zinkreichste Phase des Ru-Zn-Systems. Sie kristallisiert, mit $a = 1822,47(5)$ pm, kubisch in der flächenzentrierten Raumgruppe $F\bar{4}3m(216)$. Die Elementarzelle umfasst 416 Atome auf 16 kristallographisch unabhängigen Lagen ($2 \times \text{Ru}$, $2 \times \text{Zn}/\text{Ru}$ und $12 \times \text{Zn}$). Die Struktur ähnelt der von $\text{Ir}_{7-7\delta}\text{Zn}_{97-11\delta}$ [31] und wurde mittels vier symmetrisch unterschiedlichen Cluster beschrieben: ein γ -Cluster ($\text{M}_{10}\text{Zn}_{16}$), ein γ - bzw. β -Cluster ($\text{Ru}_{1-x}\text{Zn}_{26}$), ähnlich wie bei RuZn_{10} , ein α -Mn-Cluster (Zn_{29}) und ein Ti_2Ni -Cluster ($\text{Ru}_4\text{Zn}_{18}$). Thermoanalytischen Untersuchungen nach zersetzt sich die Phase $\text{Ru}_7\text{Zn}_{97}$ bei ca. 783 K zu $\text{RuZn}_{10} + \text{Zn}_{1-x}\text{Ru}_x$.

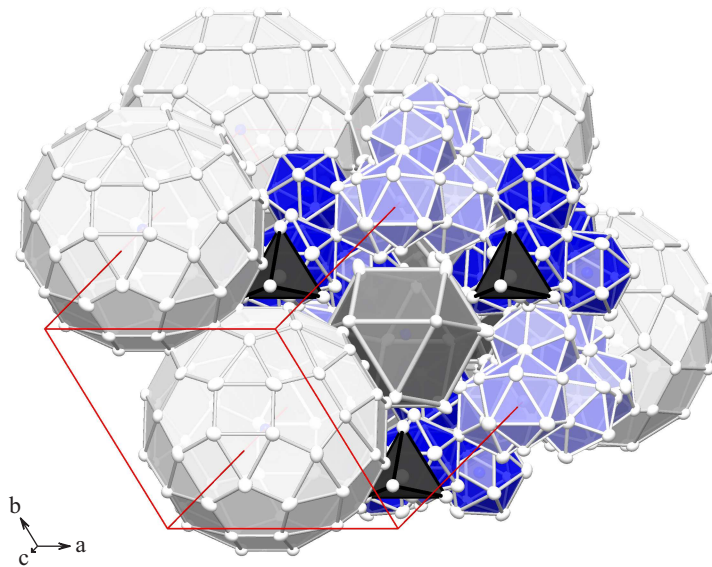


Abb. 4: Darstellung der Anordnung der drei Cluster und des zweidimensional ausgedehnten porösen Netzwerks in der halben Elementarzelle der RuZn_{10} -Struktur.

Drei Phasen mit den annähernden Zusammensetzungen „ $\text{Rh}_{20}\text{Zn}_{92}$ “, „ RhZn_2 “ und „ OsZn_4 “ konnten identifiziert werden. Die Aufklärung ihrer Kristallstrukturen steht noch aus.

Literaturverzeichnis

-
- [1] F. A. Brockhaus, *Brockhaus Enzyklopädie* **1987**.
- [2] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, *Science* **1996**, *272*, 1325–1328.
- [3] F. J. Di Salvo, *Science* **1999**, *285*, 703–706.
- [4] M. Rudy, G. Sauthoff, *Vol. 39, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*, MRS Proc., **1985**.
- [5] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, R. C. Wiley, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1475–1477.
- [6] H. St. Claire Deville, H. Debray, *Compt. rend.* **1882**, *94*, 1557–1560.
- [7] H. Debray, *Compt. rend.* **1887**, *104*, 1667–1669.
- [8] W. L. Bragg, *Phil. Mag.* **1914**, *28*, 355–360.
- [9] A. Westgren, G. Phragmén, *Phil. Mag.* **1925**, *50*, 331–338.
- [10] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **1926**, *35*, 295.
- [11] H. Jones, *Proc. Phys. Soc.* **1937**, *49*, 250–257.
- [12] P. Villars, L. D. Cavert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed. **1996**, American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- [13] T. B. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*, 2nd ed. **1990**, American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- [14] M. Boström, S. Hovmöller, *J. Alloys Compd.* **2001**, *314*, 154–159.
- [15] M. A. Zhuravleva, X. Wang, A. J. Schultz, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6056–6061.
- [16] C. H. E. Belin, R. C. H. Belin, *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 85–95.
- [17] R. Belin, M. Tillard, L. Monconduit, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 267–268.
- [18] A. Morton, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1976**, *33*, 395–403.
- [19] A. Morton, *Phys. Stat. Sol. (a)* **1977**, *44*, 205–214.
-

-
- [20] A. Morton, *Acta Metall.* **1979**, *27*, 863–867.
- [21] Y. Koyama, J. Yoshida, H. Hoschiya, Y. Nakamura, *Phys. Rev.* **1989**, *B40*, 5378–5390.
- [22] Y. Koyama, M. Hatano, M. Tanimura, *Phys. Rev.* **1996**, *B53*, 11462–11468.
- [23] B. Grushko, E. Kowalska-Strzeciwiłk, B. Przepiórzyński, M. Surowiec, *J. Alloys Compd.* **2005**, *402*, 98–104.
- [24] O. Gourdon, G. Miller, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1848–1856.
- [25] B. Harbrecht, S. Thimmaiah, M. Armbruster, C. Pietzonka, S. Lee, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2744–2749.
- [26] S. Thimmaiah, K. W. Richter, S. Lee, B. Harbrecht, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1309–1317.
- [27] S. Thimmaiah, M. Conrad, S. Lee, B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1762.
- [28] S. Thimmaiah, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **2006**, *417*, 45–49.
- [29] S. Thimmaiah, Dissertation, Philipps-Universität Marburg **2005**.
- [30] N. Gross, G. Kotzyba, B. Künnen, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 155–163.
- [31] W. Hornfeck, S. Thimmaiah, S. Lee, B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4616–4626.
- [32] W. Hornfeck, Dissertation, Philipps-Universität Marburg **2010**.
- [33] A. Authmann, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2007**.
- [34] V.-A. Edström, S. Westman, *Chemica Scripta* **1971**, *1*, 137–143.
- [35] *X'Pert Plus (1.0), Program for Crystallography and Rietveld Analysis*, Philips Analytical, Almelo (Netherlands), **1999**.
-

-
- [36] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF (4.60)*, *A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Institut Laue-Langevin, Grenoble (France), **2009**.
- [37] *X'Area (1.44)*, *Program Package for X-ray Diffraction*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **2008**.
- [38] *Program Package for IPDS*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **1999**.
- [39] *X-RED32 (1.26)*, *Data Reduction Program*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **2004**.
- [40] *X-SHAPE (2.05)*, *Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **2004**.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, *Program Package for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen (Germany), **1997**.
- [42] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4. Auflage, **2005**.
- [43] *Voyager (4,0)*, Thermo Noran (USA), **1999**.
- [44] *Aquisition Module (1,53)*, Setaram, Caluire (France), **1999**.
- [45] *Data Processing Module (1,53)*, Setaram, Caluire (France), **1999**.
- [46] H. Lueken, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8233–8240.
- [47] K. Lark-Horowitz, V. A. Johnson, *Vol. 6B*, Academic Press, **1959**.
- [48] A. Westgren, W. Ekman, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1930**, *B10*, 1–6.
- [49] A. Westgren, G. Phragmén, *Phil. Mag.* **1925**, *50*, 311–341.
- [50] O. van Heidenstam, A. Johansson, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 653–661.
- [51] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 1431–1433.
- [52] W. P. Davey, F. G. Wick, *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 403–404.
-

-
- [53] P. Brown, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 608–612.
- [54] L. Arnberg, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 513–517.
- [55] URL: <http://www.periodni.com/de> (abgerufen am 20. März 2010).
- [56] R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 379.
- [57] H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempf, *Monatsh. Chem.* **1951**, *82*, 1086–1093.
- [58] A. Johansson, H. Ljung, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2743–2753.
- [59] R. C. Krutenat, J. K. Tien, D. E. Fornwalt, *Metall. Trans* **1971**, *2*, 1479–1481.
- [60] V. A. Edström, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 279–285.
- [61] J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan, W. B. Pearson, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 1412–1417.
- [62] C. Allio, B. Harbrecht, *Dalton Trans.* **2006**, *45*, 5352–5356.
- [63] Y. Ma, C. Roemming, B. Lebech, J. Gjoennes, J. Taftoe, *Acta Cryst.* **1992**, *B48*, 11–16.
- [64] C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Phys. (leipzig)* **1925**, *78*, 439–460.
- [65] C. Allio, D. Eppers, B. Harbrecht, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, *24*, 142.
- [66] T. Nasch, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 95–103.
- [67] P. P. Jana, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, in Vorbereitung.
- [68] L. Arnberg, A. Jonsson, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1976**, *A30*, 187–192.
- [69] P. Pearce, Structure in Nature is a Strategy for Design, MIT, **1990**.
- [70] G. Kreiner, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1995**, *221*, 15–36.
- [71] M. Boström, M. Gemmi, K. W. Richter, *J. Alloys Compd.* **2007**, *427*, 300–304.
- [72] A. V. Morozkin, Y. D. Seropegin, *J. Alloys Compd* **2004**, *365*, 168–172.

-
- [73] D. Sun, H. Enoki, F. Gingl, E. Akiba, *J. Alloys Compd* **1999**, *285*, 279–283.
- [74] *Pearson's Crystal Data, Crystal Structure database for inorganic Compounds Version 1,0*, ASM International, MAterials Park, ohio, USA, **2007**.
- [75] C. Wannek, B. Harbrecht, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 113–120.
- [76] P. Norby, A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1986**, *40A*, 157–159.
- [77] H. Sato, R. S. Toth, *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1833–1847.

Anhang

A Anhang des Rh-Zn-Systems.

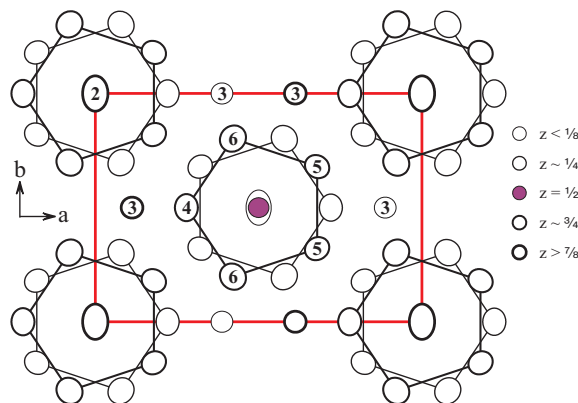
A.1. Kristallstruktur von RhZn_{13} .

Tab. A.1.: Daten zur Kristallstruktur von RhZn_{13} . [30]

<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	RhZn_{13}
Raumgruppe (N°)	$C2/m$ (12)
Z	2
Pearsonsymbol	$mS28$
a / pm	1090,8(2)
b / pm	753,7(2)
c / pm	512,7(1)
β /	101,02(2)
Volume / 10^6 pm^3	413,7(2)
molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	952,8
$\rho_{\text{rö}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7,65

Tab. A.2.: Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm^2) für RhZn_{13} . [30]

Atom	$Wy.$	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Rh1	$2c$	0	0	0,5	130(5)
Zn2	$2a$	0	0	0	260(7)
Zn3	$4i$	0,38752(13)	0	0,0708(3)	181(5)
Zn4	$4i$	0,22121(15)	0	0,3644(3)	222(5)
Zn5	$8j$	0,17913(10)	0,17990(17)	0,8028(2)	204(5)
Zn6	$8j$	0,42118(10)	0,19745(17)	0,6774(2)	262(5)

Abb. A.1.: Darstellung von RhZn_{13} in pentagonal antiprismatischen Säulen entlang der \vec{c} -Achse.

A.2. Kristallstruktur von RhZn₉.Tab. A.3.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh_{15,6}Zn_{141,4} (Kristall 1: siehe Tab. III.2.3). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle A.4 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Rh01	2a	1	0	0,0005(4)	0	153(6)
Zn02	4c	1	0,44839(17)	0,0040(6)	0,9881(2)	254(9)
Zn03	4c	1	0,08882(19)	0,1410(6)	0,0204(3)	268(10)
Zn04	4c	1	0,41022(15)	0,3493(6)	0,9804(2)	219(8)
Zn05	4c	1	0,34397(16)	0,1442(6)	0,9647(2)	232(9)
Zn06	4c	1	0,15667(17)	0,3547(6)	0,0328(2)	247(9)
Zn07	4c	1	0,19341(17)	0,0059(6)	0,0453(2)	256(9)
Rh08	4c	1	0,25543(9)	-0,0001(3)	0,94019(13)	157(5)
Zn09	4c	1	0,24887(17)	0,2529(5)	0,9968(3)	237(8)
Zn10	4c	1	0,29645(16)	0,0042(6)	0,0690(2)	247(9)
Zn11	4c	1	0,16486(15)	0,1472(5)	0,9240(2)	214(8)
Zn12	4c	1	0,33455(18)	0,3529(6)	0,0716(3)	259(9)
Zn13	4c	1	0,40053(16)	0,1436(5)	0,0892(2)	206(8)
Zn14	4c	1	0,09796(15)	0,3529(5)	0,9126(2)	165(7)
Zn15	4c	1	0,06417(18)	0,0049(6)	0,9002(2)	275(10)
Rh16	4c	1	0,49147(9)	0,0007(3)	0,11655(14)	165(5)
Zn17	4c	1	0,49325(16)	0,2584(5)	0,0662(3)	268(9)
Zn18	4c	1	0,00489(19)	0,2429(7)	0,9332(4)	447(16)
Zn19	4c	1	0,45477(17)	0,4925(5)	0,8747(2)	217(7)
Zn20	4c	1	0,42172(15)	0,1514(5)	0,8654(2)	207(8)
Zn21	4c	1	0,08327(19)	0,3525(6)	0,1264(2)	267(9)
Zn22	4c	1	0,14311(19)	0,1365(5)	0,1460(3)	275(10)
Zn23	4c	1	0,35104(15)	0,3525(5)	0,8583(2)	187(7)
Zn24	4c	1	0,32248(17)	0,0088(6)	0,8451(2)	265(9)
Zn25	4c	1	0,23592(17)	0,2597(5)	0,1270(2)	247(8)
Rh26	4c	1	0,23562(10)	0,0013(3)	0,17422(13)	177(5)
Zn27	4c	1	0,25800(18)	0,2322(6)	0,8647(3)	261(8)
Zn28	4c	1	0,29406(17)	0,4803(5)	0,1799(2)	215(8)
Zn29	4c	1	0,32295(17)	0,1567(6)	0,1858(3)	283(10)
Zn30	4c	1	0,16927(18)	0,3634(6)	0,8200(2)	251(9)
Zn31	4c	1	0,1128(2)	0,1259(5)	0,7957(3)	295(10)
Zn32	4c	1	0,39763(15)	0,3421(6)	0,1938(2)	221(8)
Zn33	4c	1	0,41949(16)	0,0254(6)	0,2117(2)	233(8)
Zn34	4c	1	0,0280(2)	0,2796(7)	0,8047(4)	484(18)
M35	4c	0,83(6) *	0,01826(13)	0,0025(4)	0,7723(2)	170(13)
Zn36	4c	1	0,49219(18)	0,2243(6)	0,2020(3)	330(11)
Zn37	4c	1	0,04492(18)	0,4752(6)	0,2360(2)	233(8)
Zn38	4c	1	0,06460(18)	0,1643(7)	0,2387(3)	241(7)
Zn39	4c	1	0,41921(19)	0,3616(6)	0,7644(2)	265(9)
Zn40	4c	1	0,36672(17)	0,1187(5)	0,7339(3)	242(8)
M41	4c	0,86(6) *	0,14460(15)	0,3366(4)	0,2470(2)	213(14)
Zn42	4c	1	0,16173(17)	0,0424(6)	0,2699(3)	263(8)
Zn43	4c	1	0,28945(19)	0,2972(6)	0,7415(3)	291(9)
Zn44	4c	1	0,26957(16)	-0,0004(5)	0,7199(2)	217(8)
Zn45	4c	1	0,24046(16)	0,2121(6)	0,2650(3)	252(9)
Zn46	4c	1	0,20548(16)	0,4689(5)	0,7100(2)	204(7)
Zn47	4c	1	0,19216(19)	0,1765(7)	0,7131(3)	261(9)
Zn48	4c	1	0,33151(16)	0,3571(6)	0,2915(2)	240(8)
Zn49	4c	1	0,38209(17)	0,1089(6)	0,3309(3)	263(9)
Rh50	4c	1	0,10735(10)	0,3377(3)	0,70107(14)	177(5)
Zn51	4c	1	0,1023(3)	0,0644(7)	0,6604(3)	520(20)
Zn52	4c	1	0,4510(2)	0,3146(7)	0,3181(3)	304(10)
Zn53	4c	1	0,0221(2)	0,4937(5)	0,6670(3)	298(10)
Zn54	4c	1	0,01619(16)	0,2045(6)	0,6738(2)	269(10)
Zn55	4c	1	0,45599(14)	0,4746(5)	0,6534(2)	200(7)
Zn56	4c	1	0,45068(17)	0,1822(5)	0,6609(2)	211(8)
Zn57	4c	1	0,0793(2)	0,3451(7)	0,3474(3)	350(12)
Zn58	4c	1	0,13025(19)	0,0968(6)	0,3977(4)	387(14)

* *Bes.*_{Zn}, *Bes.*_{Rh} = 1 - *Bes.*_{Zn}

Fortsetzung nächste Seite

Tab. A.3.: (Fortsetzung)

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U _{äq}
Rh59	4c	1	0,36288(9)	0,3351(3)	0,64672(13)	151(4)
Zn60	4c	1	0,3623(2)	0,0728(6)	0,5985(3)	325(11)
Zn61	4c	1	0,19398(16)	0,3240(6)	0,3734(2)	240(8)
Zn62	4c	1	0,27643(17)	0,4871(7)	0,6137(3)	315(11)
Zn63	4c	1	0,27240(15)	0,1952(5)	0,6160(2)	212(8)
Zn64	4c	1	0,29287(14)	0,4780(5)	0,4034(2)	187(7)
Zn65	4c	1	0,29269(16)	0,1869(5)	0,3952(3)	235(9)
Zn66	4c	1	0,17101(18)	0,3339(7)	0,5976(2)	305(11)
Zn67	4c	1	0,37899(16)	0,0804(5)	0,4666(2)	229(8)
Zn68	4c	1	0,1229(2)	0,0874(7)	0,5309(4)	433(15)
Rh69	4c	1	0,38173(10)	0,3375(3)	0,41195(13)	156(4)
Zn70	4c	1	0,06381(16)	0,3269(6)	0,5720(2)	260(9)
Zn71	4c	1	0,47203(17)	0,4787(6)	0,4389(3)	264(10)
Zn72	4c	1	0,47212(19)	0,1920(6)	0,4388(3)	282(10)
Zn73	4c	1	0,03739(16)	0,4792(6)	0,4549(2)	233(9)
Zn74	4c	1	0,03783(16)	0,1855(6)	0,4505(2)	239(9)
Zn75	4c	1	0,42418(16)	0,3281(5)	0,5415(2)	221(8)
Rh76	4c	1	0,12709(10)	0,3348(3)	0,47045(14)	160(4)
Zn77	4c	1	0,32085(16)	0,3298(5)	0,5170(2)	218(8)
Zn78	4c	1	0,21551(15)	0,4808(5)	0,4927(3)	221(8)
Zn79	4c	1	0,21675(14)	0,1866(5)	0,49399(19)	162(7)

* Bes._{Zn}, Bes._{Rh} = 1 – Bes._{Zn}Tab. A.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh_{15,6}Zn_{141,4} (Kristall 1: siehe Tab. III.2.3).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₂₃	U ₁₃
Rh01	135(12)	152(15)	169(14)	0	0	–18(10)
Zn02	195(16)	320(20)	248(19)	52(16)	11(18)	1(14)
Zn03	275(19)	210(20)	310(20)	–99(15)	30(17)	–51(16)
Zn04	151(15)	280(20)	217(18)	–84(15)	8(16)	–19(13)
Zn05	159(15)	260(20)	270(20)	–81(14)	–31(17)	–38(14)
Zn06	186(16)	330(20)	229(18)	15(16)	3(18)	31(14)
Zn07	239(17)	310(20)	223(18)	75(16)	–34(17)	56(14)
Rh08	138(9)	179(12)	154(9)	28(7)	–18(8)	4(7)
Zn09	191(14)	191(17)	324(19)	–2(12)	–22(16)	–16(13)
Zn10	198(16)	310(20)	246(18)	45(15)	93(17)	76(14)
Zn11	151(15)	260(20)	226(18)	70(14)	73(16)	–21(13)
Zn12	240(18)	240(20)	290(20)	138(16)	0(18)	–21(16)
Zn13	192(15)	166(19)	259(19)	96(13)	–26(15)	22(14)
Zn14	173(14)	156(17)	167(15)	44(12)	–4(13)	8(12)
Zn15	289(19)	370(30)	166(16)	–42(17)	29(18)	42(14)
Rh16	105(8)	155(11)	231(11)	–23(7)	–1(9)	–7(7)
Zn17	174(15)	216(19)	400(20)	–20(13)	123(18)	–51(15)
Zn18	201(17)	290(20)	850(50)	41(16)	280(30)	0(20)
Zn19	261(17)	216(18)	172(15)	–21(14)	–13(15)	13(13)
Zn20	141(14)	202(19)	290(20)	1(13)	–12(16)	51(13)
Zn21	290(20)	300(20)	209(17)	73(17)	–14(18)	–30(15)
Zn22	300(20)	190(20)	330(20)	106(16)	–63(18)	10(17)
Zn23	124(13)	238(19)	192(16)	10(13)	17(15)	–33(11)
Zn24	210(16)	410(30)	183(16)	38(16)	–84(18)	43(13)
Zn25	275(17)	178(17)	291(19)	32(13)	28(15)	45(14)
Rh26	169(9)	202(12)	158(10)	15(8)	26(9)	–2(8)
Zn27	257(17)	250(20)	290(20)	–31(14)	42(17)	47(15)
Zn28	287(18)	188(17)	162(15)	–43(14)	–10(14)	–31(13)
Zn29	219(17)	210(20)	400(20)	–48(15)	–109(19)	–89(16)
Zn30	247(17)	270(20)	225(18)	–102(16)	33(17)	–41(14)

Fortsetzung nächste Seite

Tab. A.4.: (Fortsetzung)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Zn31	310(20)	200(20)	370(30)	-67(16)	115(19)	29(18)
Zn32	118(13)	330(20)	216(17)	-37(14)	69(17)	-8(12)
Zn33	186(15)	360(20)	152(15)	-69(14)	72(16)	17(12)
Zn34	410(30)	360(30)	630(40)	140(20)	-320(30)	-280(30)
M35	124(16)	170(20)	211(19)	29(11)	-39(13)	-19(11)
Zn36	229(18)	250(20)	530(30)	-26(15)	-140(20)	136(19)
Zn37	267(18)	250(20)	176(16)	34(15)	-71(16)	2(13)
Zn38	143(12)	231(16)	358(18)	-67(11)	-63(14)	74(12)
Zn39	259(18)	310(20)	216(18)	-15(17)	-7(18)	-23(15)
Zn40	220(17)	207(19)	300(20)	78(14)	78(17)	46(15)
M41	161(18)	107(19)	370(20)	41(11)	-12(15)	-9(13)
Zn42	215(16)	280(20)	300(20)	-65(14)	49(17)	48(14)
Zn43	320(20)	250(20)	290(20)	48(16)	-72(18)	-14(17)
Zn44	176(15)	280(20)	189(16)	108(14)	19(16)	-45(13)
Zn45	178(16)	290(20)	280(20)	26(15)	-95(18)	-25(14)
Zn46	225(16)	199(18)	188(16)	19(14)	0(15)	12(13)
Zn47	235(17)	310(20)	251(19)	5(15)	-4(18)	82(15)
Zn48	162(14)	310(20)	240(18)	-23(14)	47(17)	-33(13)
Zn49	206(16)	240(20)	340(20)	-13(14)	-104(18)	32(15)
Rh50	159(9)	168(11)	205(11)	15(8)	6(9)	28(8)
Zn51	580(30)	440(30)	500(30)	310(30)	-260(30)	-360(30)
Zn52	290(20)	310(20)	310(20)	-29(17)	30(20)	25(17)
Zn53	320(20)	137(18)	430(30)	31(15)	85(19)	33(19)
Zn54	147(15)	410(30)	247(19)	-33(15)	-90(18)	21(14)
Zn55	103(12)	221(18)	275(18)	-9(13)	-24(16)	16(12)
Zn56	219(16)	210(19)	196(16)	38(14)	-20(16)	-33(13)
Zn57	254(19)	560(30)	225(19)	-30(20)	-70(20)	-24(16)
Zn58	237(19)	210(20)	730(40)	-86(15)	-180(20)	160(20)
Rh59	134(8)	175(11)	138(9)	8(7)	33(9)	-25(7)
Zn60	340(20)	240(20)	380(30)	79(16)	-120(20)	-78(19)
Zn61	211(16)	250(20)	263(19)	-1(14)	-54(17)	28(14)
Zn62	145(15)	360(30)	440(30)	76(17)	10(20)	1(17)
Zn63	149(14)	310(20)	170(16)	-15(14)	-24(15)	-6(12)
Zn64	142(13)	187(18)	231(17)	20(12)	-15(15)	-4(12)
Zn65	181(16)	220(20)	300(20)	-22(14)	62(17)	3(14)
Zn66	264(19)	480(30)	159(16)	102(19)	29(19)	-51(14)
Zn67	237(17)	189(18)	257(19)	2(13)	49(15)	-4(14)
Zn68	240(20)	290(20)	760(40)	-63(17)	260(30)	0(20)
Rh69	154(9)	147(11)	169(9)	3(7)	4(9)	40(7)
Zn70	199(16)	360(30)	222(18)	97(16)	-8(18)	44(14)
Zn71	157(15)	270(20)	360(20)	-44(15)	-38(19)	4(15)
Zn72	234(18)	300(20)	310(20)	4(16)	50(19)	20(16)
Zn73	174(16)	270(20)	247(19)	-11(15)	-48(17)	-8(14)
Zn74	159(16)	280(20)	280(20)	5(14)	-15(18)	15(14)
Zn75	205(16)	290(20)	170(15)	8(15)	25(16)	20(13)
Rh76	114(8)	166(11)	199(10)	78(8)	-9(10)	8(7)
Zn77	194(15)	290(20)	164(15)	78(14)	-17(16)	-30(12)
Zn78	149(15)	168(19)	340(20)	-33(13)	-53(17)	-20(14)
Zn79	138(14)	201(18)	150(15)	-24(11)	9(13)	33(11)

Tab. A.5.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh₁₆Zn₁₄₁ (Kristall **2**: siehe Tab. III.2.3).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Rh01	108(15)	95(13)	122(13)	0	0	-8(11)
Zn02	280(20)	117(15)	153(15)	4(16)	-54(13)	33(14)
Zn03	150(20)	152(19)	232(19)	14(16)	-11(14)	11(15)
Zn04	220(20)	178(19)	181(17)	-39(17)	16(14)	-31(15)
Zn05	115(19)	200(20)	182(17)	-29(16)	29(14)	32(14)
Zn06	86(17)	240(20)	210(17)	10(16)	45(15)	-11(14)
Zn07	149(19)	290(20)	153(15)	13(18)	13(16)	74(14)
Rh08	74(10)	122(10)	135(9)	20(8)	-41(8)	22(7)
Zn09	260(20)	235(19)	234(17)	66(17)	25(14)	-25(15)
Zn10	165(19)	237(19)	156(15)	33(18)	-36(15)	13(13)
Zn11	88(16)	171(18)	168(16)	54(14)	9(13)	-58(12)
Zn12	148(18)	186(19)	154(15)	59(16)	-6(14)	2(13)
Zn13	310(20)	106(16)	244(19)	163(16)	38(13)	32(17)
Zn14	148(17)	158(16)	97(13)	-25(15)	11(12)	-31(11)
Zn15	169(19)	219(19)	146(15)	41(17)	58(14)	66(14)
Rh16	93(10)	100(9)	81(8)	-13(9)	4(7)	-2(7)
Zn17	180(20)	177(19)	290(20)	-34(16)	46(15)	2(16)
Zn18	190(20)	92(17)	880(50)	-21(16)	210(20)	60(30)
Zn19	320(30)	280(20)	141(16)	70(20)	-39(16)	31(15)
Zn20	250(20)	185(19)	163(17)	-27(18)	-12(14)	50(15)
Zn21	190(20)	174(18)	126(14)	51(17)	-62(13)	-4(13)
Zn22	220(20)	168(19)	193(18)	-28(16)	-47(14)	14(15)
Zn23	210(20)	223(19)	146(14)	-30(17)	31(14)	-1(13)
Zn24	168(19)	220(20)	171(16)	48(17)	17(14)	-18(13)
Zn25	340(30)	108(16)	320(20)	13(16)	55(14)	-74(18)
Rh26	158(12)	128(10)	99(9)	-21(10)	18(8)	13(8)
Zn27	280(20)	80(15)	370(20)	-13(15)	75(14)	96(18)
Zn28	230(20)	310(20)	88(14)	16(19)	12(14)	32(13)
Zn29	67(15)	143(16)	196(16)	0(13)	11(13)	-5(12)
Zn30	157(19)	194(19)	197(16)	-55(17)	33(15)	14(14)
Zn31	190(20)	210(20)	173(17)	-109(17)	68(14)	-7(14)
Zn32	84(16)	179(19)	255(18)	-60(15)	-61(15)	-36(13)
Zn33	200(20)	260(20)	124(14)	-23(17)	21(14)	17(13)
Zn34	540(40)	270(20)	430(30)	180(20)	-270(20)	-300(30)
M35	116(17)	78(15)	112(15)	10(12)	-60(10)	27(10)
Zn36	250(20)	181(19)	235(18)	-34(17)	-49(14)	-11(15)
Zn37	220(20)	230(20)	135(16)	-8(17)	-9(14)	-23(14)
Zn38	201(17)	208(17)	278(16)	-92(15)	-95(14)	40(13)
Zn39	230(20)	180(17)	130(15)	-32(16)	53(13)	-1(13)
Zn40	152(19)	166(18)	410(20)	48(16)	184(17)	174(17)
M41	97(17)	147(18)	200(18)	-11(12)	-46(12)	-7(11)
Zn42	177(16)	199(16)	133(12)	-14(13)	-12(11)	67(11)
Zn43	310(30)	430(30)	237(19)	210(20)	-175(19)	-28(17)
Zn44	220(20)	183(19)	185(17)	60(18)	-57(15)	-37(15)
Zn45	141(19)	177(19)	247(19)	-8(16)	-38(14)	-8(15)
Zn46	230(20)	108(16)	129(15)	74(14)	-57(12)	-44(14)
Zn47	170(20)	163(17)	270(20)	28(17)	32(15)	98(16)
Zn48	145(18)	167(17)	182(15)	-29(15)	43(13)	-47(13)
Zn49	190(20)	290(20)	340(20)	-34(18)	-193(19)	99(18)
Rh50	100(11)	153(11)	158(9)	6(10)	9(9)	-35(8)
Zn51	430(30)	340(30)	420(30)	310(30)	-240(20)	-310(20)
Zn52	190(20)	370(30)	215(18)	-70(20)	53(18)	86(16)
Zn53	170(20)	183(19)	290(20)	54(17)	-40(16)	-13(16)

Fortsetzung nächste Seite

Tab. A.5.: (Fortsetzung)

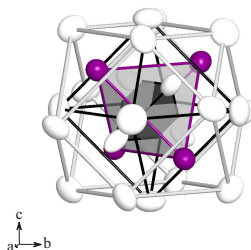
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Zn54	140(20)	290(20)	235(19)	-104(18)	19(17)	-39(16)
Zn55	140(20)	350(30)	188(18)	-57(19)	-33(17)	-31(15)
Zn56	150(20)	168(17)	196(17)	118(16)	53(14)	-17(14)
Zn57	270(20)	219(19)	111(13)	-21(18)	-78(13)	-75(13)
Zn58	126(19)	290(20)	470(30)	-91(17)	-206(19)	93(18)
Rh59	100(10)	94(10)	123(9)	-6(9)	36(8)	9(7)
Zn60	210(20)	188(19)	276(19)	42(16)	-162(15)	-49(16)
Zn61	300(20)	280(20)	93(14)	-1(19)	44(14)	76(14)
Zn62	81(16)	185(18)	287(19)	102(15)	-59(15)	18(14)
Zn63	143(19)	300(20)	109(15)	-27(16)	-27(14)	27(13)
Zn64	220(20)	134(17)	196(16)	17(16)	27(13)	32(15)
Zn65	124(19)	167(18)	270(20)	8(16)	44(16)	61(15)
Zn66	130(17)	310(20)	122(14)	29(18)	-21(15)	10(12)
Zn67	200(20)	110(16)	330(20)	36(15)	141(15)	-11(17)
Zn68	140(20)	230(20)	530(30)	10(16)	290(20)	-40(18)
Rh69	125(11)	117(11)	104(9)	2(9)	0(8)	-6(8)
Zn70	210(20)	280(20)	139(15)	13(19)	-48(16)	4(14)
Zn71	200(20)	200(20)	250(20)	-88(18)	-116(16)	32(16)
Zn72	55(16)	199(18)	132(15)	18(13)	54(13)	13(12)
Zn73	63(16)	184(19)	199(17)	36(15)	-14(14)	-29(13)
Zn74	190(20)	166(18)	137(15)	-120(16)	-38(13)	26(14)
Zn75	166(19)	360(20)	83(13)	9(18)	32(15)	-25(12)
Rh76	99(9)	80(8)	85(7)	21(8)	-26(7)	2(6)
Zn77	142(18)	250(20)	136(14)	6(17)	43(15)	-3(13)
Zn78	160(20)	151(18)	251(19)	-62(16)	-64(15)	69(16)
Zn79	210(20)	210(20)	142(16)	50(17)	-26(14)	-41(15)

A.3. Kristallstruktur von Rh_2Zn_{11} .Tab. A.6.: Daten zur Kristallstruktur von Rh_2Zn_{11} . [30]

<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	Rh_2Zn_{11}
Raumgruppe (N°)	$I\bar{4}3m$ (217)
Z	4
Pearsonsymbol	$cI52$
a / pm	909,1(2)
Volume / 10^6 pm ³	750,57(3)
molare Masse / g·mol ⁻¹	925
$\rho_{r\ddot{o}}$ / g·cm ⁻³	8,19

Tab. A.7.: Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh_2Zn_{11} . [30]

Atom	Wy.	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Rh	8c	0,3268(3)	0,3268(3)	0,3268(3)	215(12)
Zn1	24g	0,3119(3)	0,3119(3)	0,0368(3)	156(7)
Zn2	12e	0,3564(6)	0	0	156(7)
Zn3	8c	0,1099(4)	0,1099(4)	0,1099(4)	156(7)

Abb. A.2.: γ -Messing Cluster: $Zn_4@Rh_4@Zn_6@Zn_{12}$.

A.4. Kristallstruktur von Rh₅Zn₂₁.Tab. A.8.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Rh₂₆Zn₁₂₁ (Kristall 1: siehe Tab.III. 3.4).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Rh01	270(30)	290(40)	210(40)	0	70(30)	0
Zn02	330(40)	810(60)	260(40)	0	130(40)	0
Zn03	230(30)	500(50)	450(50)	0	-130(40)	0
M04	160(20)	310(30)	350(30)	7(16)	15(17)	12(15)
Zn05	380(30)	560(40)	330(30)	-130(30)	-30(30)	-60(20)
Zn06	190(30)	580(50)	540(50)	0	230(40)	0
Zn07	390(30)	540(30)	260(30)	140(30)	70(20)	70(20)
M08	210(30)	400(30)	350(30)	24(18)	16(19)	-10(16)
Zn09	230(30)	490(50)	430(50)	0	-160(40)	0
Rh10	250(20)	360(30)	160(20)	0	-20(20)	0
Zn11	250(20)	430(30)	460(40)	30(20)	50(30)	-50(20)
Zn12	190(30)	410(50)	350(50)	0	-10(30)	0
M13	370(40)	370(50)	470(50)	0	40(30)	0
Zn14	310(30)	310(30)	440(40)	10(20)	0(20)	-20(20)
Zn15	220(20)	490(30)	460(40)	30(20)	-50(30)	110(20)
M16	170(30)	250(30)	310(30)	0	0(20)	0
Zn17	290(30)	430(40)	300(40)	0	30(30)	0
Zn18	230(20)	370(30)	230(30)	-20(20)	-20(20)	13(19)
Zn19	260(30)	520(30)	260(30)	-30(20)	10(20)	24(19)
Zn20	100(30)	380(40)	470(50)	0	-110(30)	0
Rh21	213(16)	380(20)	260(20)	24(13)	5(16)	-28(15)
Zn22	210(20)	410(30)	270(20)	-11(18)	60(20)	10(20)
Zn23	150(30)	360(40)	430(50)	0	70(30)	0
Zn24	240(20)	380(30)	410(30)	-20(20)	-80(20)	50(20)
Zn25	230(20)	330(30)	250(30)	10(20)	20(20)	24(19)
Zn26	130(30)	400(40)	430(50)	0	-100(30)	0
Rh27	290(30)	310(30)	270(30)	0	-20(20)	0
Zn28	170(20)	480(30)	330(30)	-20(20)	0(20)	10(20)
Zn29	240(20)	420(30)	410(30)	-50(19)	-20(30)	10(20)
Zn30	180(30)	370(40)	230(30)	0	-30(30)	0
Zn31	200(30)	230(30)	440(40)	0	60(30)	0
Zn32	260(20)	420(30)	330(30)	40(20)	0(20)	20(20)
Rh33	210(20)	340(30)	240(30)	0	0(20)	0
Zn34	160(30)	460(50)	500(50)	0	120(40)	0
M35	230(30)	420(30)	360(30)	56(19)	-20(20)	1(18)
Zn36	300(30)	530(30)	350(30)	90(20)	80(30)	-20(20)
Zn37	190(30)	470(50)	580(60)	0	-220(40)	0
Zn38	330(30)	410(30)	340(30)	-120(20)	-50(20)	40(20)
Rh39	257(19)	420(30)	320(20)	-34(16)	-34(15)	9(14)
Zn40	190(30)	330(40)	420(50)	0	30(30)	0
Zn41	330(20)	540(40)	210(30)	50(20)	-60(20)	10(20)
Zn42	210(20)	470(30)	370(30)	10(20)	0(20)	-90(20)
Zn43	210(30)	380(40)	490(50)	0	-90(30)	0
Rh44	340(30)	410(30)	410(30)	0	-20(20)	0
Zn45	320(30)	430(30)	450(30)	90(20)	-80(30)	-140(20)
Zn46	310(30)	410(30)	520(40)	-30(20)	-70(30)	130(20)
M47	210(30)	390(40)	240(40)	0	20(30)	0
Zn48	230(30)	440(50)	400(50)	0	-90(30)	0
Zn49	180(20)	460(30)	480(40)	-30(20)	-40(30)	80(20)

Tab. A.9.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm^2) für $Rh_{17}Zn_{78}$ (Kristall **2**: siehe Tab.III. 3.4).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Rh01	306(19)	351(19)	213(16)	0	-14(13)	0
Zn02	350(20)	320(20)	480(20)	0	-87(17)	0
M03	254(10)	244(10)	223(10)	-3(7)	21(7)	14(7)
Zn04	421(17)	396(15)	221(12)	-117(13)	-18(11)	-24(10)
Zn05	281(13)	393(15)	483(16)	0	180(13)	0
Zn06	400(16)	369(14)	255(11)	67(11)	-6(11)	26(11)
M07	355(12)	327(12)	276(11)	-35(8)	1(8)	-23(9)
Zn08	323(19)	291(18)	388(19)	0	-99(16)	0
Rh09	221(12)	219(11)	282(12)	0	47(9)	0
Zn10	274(12)	320(13)	362(13)	18(11)	9(11)	14(11)
Zn11	331(14)	228(12)	269(12)	0	5(18)	0
M12	289(14)	262(14)	299(14)	0	76(16)	0
Zn13	340(10)	284(9)	379(9)	-40(7)	-41(13)	55(13)
Zn14	332(13)	386(15)	279(11)	94(11)	-25(11)	59(10)
Rh15	263(13)	259(12)	280(13)	0	0(9)	0
Zn16	390(20)	302(19)	353(19)	0	72(16)	0
Zn17	205(10)	225(12)	228(11)	0(9)	-19(9)	9(8)
Zn18	382(15)	326(13)	260(12)	32(11)	36(10)	-27(11)
Zn19	307(19)	295(18)	360(17)	0	-45(14)	0
Zn20	372(10)	316(9)	270(8)	-55(8)	-30(14)	19(13)
Rh21	294(6)	275(6)	249(6)	14(5)	22(8)	1(8)
Zn22	249(17)	305(19)	355(19)	0	72(14)	0
Zn23	375(18)	441(16)	293(14)	10(11)	-75(12)	16(10)
Zn24	321(14)	332(14)	258(12)	-45(11)	-10(11)	-7(10)
Zn25	313(18)	268(17)	284(17)	0	-46(15)	0
M26	284(16)	281(16)	198(14)	0	9(11)	0
Zn27	291(13)	344(14)	501(16)	4(11)	-49(12)	-41(11)
Zn28	319(14)	336(15)	428(13)	-108(12)	-88(11)	79(10)
M29	261(18)	237(18)	297(19)	0	40(11)	0
Zn30	360(20)	286(19)	274(19)	0	-28(15)	0
Zn31	252(13)	320(13)	336(13)	24(11)	11(11)	71(10)
Zn32	360(20)	450(20)	293(17)	0	-121(15)	0

A.5. Kristallstruktur von RhZn.

Tab. A.10.: Daten zur Kristallstruktur von RhZn. [30]

<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	RhZn
Raumgruppe (N°)	$Pm\bar{3}m$ (221)
Z	1
Pearsonsymbol	$cP2$
a / pm	299,97(6)
Volumen / 10^6 pm ³	26,99(1)
molare Masse / g·mol ⁻¹	168,29
$\rho_{r\ddot{o}}$ / g·cm ⁻³	10,26

Tab. A.11.: Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für RhZn.

Atom	Wy.	x	y	z	$U_{\ddot{a}q}$
Rh	1a	0	0	0	58(1)
Zn	1b	0,5	0,5	0,5	49(1)

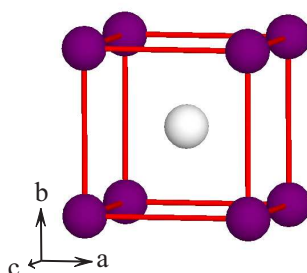


Abb. A.3.: Elementarzelle von RhZn.

B Anhang des Ru-Zn-Systems.

B.1. Kristallstruktur von $\text{CrZn}_{15,34}$ [67]

Tab. B.1.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm^2) für $\text{CrZn}_{15,34}$ [67].

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Zn10	4a	0,64(3)	0	0	0	150(20)
Zn11	16e	0,33(1)	0,0532(3)	0,0532(3)	0,0532(3)	280(30)
Zn12	16e	0,68(4) *	0,91560(8)	0,91560(8)	0,91560(8)	122(80)
Zn13	24f	1	0,1646(2)	0	0	372(60)
Zn15	48h	1	0,15505(8)	0,15505(8)	0,02187(9)	270(30)
Cr20	4c	0,90(3)	0,25	0,25	0,25	60(20)
Zn21	48h	0,246(8)	0,3211(2)	0,3211(2)	0,3491(4)	350(40)
Zn22	16e	0,92(1)	0,16565(9)	0,16565(9)	0,16565(9)	258(9)
Zn23	24g	0,43(2)	0,0935(4)	0,25	0,25	250(30)
Zn24	48h	0,24(1)	0,2224(4)	0,2224(4)	0,3918(4)	320(30)
Zn26	48h	0,062(9)	0,110(1)	0,276(1)	0,276(1)	170(80)
Zn25	48h	1	0,07511(9)	0,07511(9)	0,26490(9)	326(4)
Zn30	4b	1	0,5	0,5	0,5	240(10)
Zn32	16e	1	0,41220(8)	0,41220(8)	0,41220(8)	205(5)
Zn34	48h	1	0,04839(6)	0,04839(6)	0,6529(1)	209(3)
Zn35	48h	1	0,19130(6)	0,19130(6)	0,51724(8)	220(3)
Cr42	16e	1	0,6486(1)	0,6486(1)	0,6486(1)	98(50)
Zn43	24g	1	0,6434(1)	0,25	0,25	174(40)
Zn45	48h	1	0,10583(6)	0,10583(6)	0,77706(8)	229(30)

* $Bes.\text{Zn}$, $Bes.\text{Cr} = 1 - Bes.\text{Zn}$

B.2. Kristallstruktur von RuZn₁₀.

Tab. B.2.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Ru_{22,2}Zn_{256,2} (Kristall 1: siehe Tab. IV.3.3). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle B.3 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Ru01	2a	1	0	0	0	304(6)
Zn02	12k	1	0,07127(8)	0,14254(15)	0,03456(3)	379(4)
Zn03	12k	1	0,22683(15)	0,11342(8)	0,00834(3)	395(4)
Zn04	12k	1	0,14980(16)	0,07490(8)	0,07243(4)	414(4)
Zn05	24l	1	0,31607(11)	0,27397(12)	0,04529(2)	417(3)
Zn06	12k	1	0,19606(8)	0,39213(17)	0,02788(3)	416(4)
Zn07	12i	1	0,36482(14)	0,36482(14)	0	409(4)
Ru08	12k	1	0,13639(5)	0,27278(10)	0,06922(2)	324(3)
M09	12k	0,38(2) *	0,44203(12)	0,22102(6)	0,01678(3)	359(5)
Zn10	12k	1	0,08171(9)	0,16343(18)	0,10924(4)	473(5)
Zn11	24l	1	0,34001(11)	0,47097(11)	0,06558(3)	457(4)
Zn12	24l	1	0,31986(11)	0,28059(12)	0,09302(3)	446(3)
Zn13	12k	1	0,49863(18)	0,24931(9)	0,06273(4)	486(5)
Zn14	12k	1	0,54559(8)	0,45441(8)	0,03158(4)	437(5)
Zn15	12k	1	0,40971(9)	0,59029(9)	0,01300(4)	471(5)
Zn16	12k	1	0,20283(9)	0,40566(17)	0,10545(4)	470(5)
Zn17	4f	1	0,66667	0,33333	0,02599(6)	391(7)
Zn18	12k	1	0,14170(17)	0,07085(9)	0,17947(4)	428(4)
Zn19	4e	1	0	0	0,21945(6)	391(7)
M20	12k	0,43(2) *	0,11311(6)	0,22622(12)	0,20386(3)	353(5)
M21	4e	0,48(4) *	0	0	0,14049(4)	352(10)
Zn22	12k	1	0,11538(8)	0,23077(16)	0,15599(4)	431(4)
Zn23	12k	1	0,23305(17)	0,11653(8)	0,22422(4)	491(5)
Zn24	24l	1	0,32594(11)	0,29896(13)	0,18266(3)	457(4)
Zn25	12k	1	0,23774(17)	0,11887(8)	0,13401(4)	471(5)
Zn26	6h	1	0,09407(12)	0,1881(2)	0,25	418(6)
Zn27	24l	1	0,30073(11)	0,35843(12)	0,22623(2)	433(3)
Zn28	12k	1	0,21732(8)	0,43465(16)	0,18455(4)	446(5)
Zn29	6h	1	0,25987(12)	0,5197(2)	0,25	428(6)
Zn30	12k	1	0,40729(8)	0,59271(8)	0,21135(3)	416(4)
Ru31	4f	1	0,33333	0,66667	0,17676(4)	317(4)
Ru32	6h	1	0,46763(7)	0,53237(7)	0,25	322(4)
Zn33	12k	1	0,45175(8)	0,54825(8)	0,16743(4)	429(5)
Zn34	12k	1	0,53224(8)	0,46776(8)	0,20923(3)	418(4)
Zn35	12k	1	0,26288(9)	0,52576(17)	0,14108(4)	474(5)
Zn36	12j	1	0,46058(18)	0,32585(16)	0,25	469(5)
Ru37	4f	1	0,66667	0,33333	0,14024(4)	323(4)
Zn38	24l	0,347(5)	0,5375(3)	0,4112(4)	0,12133(8)	540(20)
Zn39	12k	0,333(1)	0,6432(11)	0,3216(5)	0,18469(9)	760(40)
Zn40	12k	0,333(1)	0,4500(5)	0,2250(3)	0,12363(15)	525(16)
Zn40'	24l	0,333(1)	0,4816(4)	0,2984(5)	0,11481(9)	577(12)
Zn41	12k	0,333(1)	0,5542(3)	0,4458(3)	0,15585(16)	508(17)
Zn41'	24l	0,333(1)	0,5275(4)	0,3803(5)	0,16546(9)	545(11)
Zn42	4f	1	0,66667	0,33333	0,09429(7)	709(12)
Zn43	12k	0,688(9)	0,4462(3)	0,22311(13)	0,15803(6)	619(13)
Zn44	24l	1	0,33296(13)	0,35642(11)	0,13796(3)	451(3)
Zn45	12k	1	0,45149(17)	0,22575(9)	0,20686(4)	449(5)
Zn46	12k	1	0,53855(8)	0,46145(8)	0,07784(4)	426(5)
Zn47	4f	1	0,66667	0,33333	0,22805(6)	408(7)
Zn48	12k	1	0,45075(8)	0,54925(8)	0,11108(4)	419(5)
Zn49	4f	1	0,33333	0,66667	0,09587(6)	456(8)
Zn50	4f	1	0,33333	0,66667	0,04887(6)	407(7)

* $Bes_{Zn}, Bes_{Ru} = 1 - Bes_{Zn}$

Tab. B.3.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Ru_{22,2}Zn_{256,2} (Kristall 1: siehe Tab. IV.3.3).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Ru01	334(8)	334(8)	245(15)	167(4)	0	0
Zn02	423(6)	408(9)	300(10)	204(4)	-56(8)	-28(4)
Zn03	360(9)	438(7)	361(10)	180(4)	-8(4)	-16(8)
Zn04	458(10)	380(6)	430(11)	229(5)	-17(4)	-35(8)
Zn05	419(6)	477(7)	378(8)	242(6)	-9(6)	31(6)
Zn06	459(7)	459(10)	328(11)	230(5)	27(8)	13(4)
Zn07	443(7)	443(7)	370(11)	244(8)	7(4)	-7(4)
Ru08	339(4)	335(6)	296(7)	168(3)	-4(5)	-2(2)
M09	338(8)	384(7)	339(9)	169(4)	-4(3)	-7(6)
Zn10	501(7)	571(11)	370(11)	286(6)	108(9)	54(5)
Zn11	383(7)	381(7)	543(9)	143(6)	21(6)	-37(6)
Zn12	442(7)	478(7)	386(8)	205(6)	-12(6)	-19(6)
Zn13	514(11)	463(7)	497(13)	257(5)	-51(5)	-102(10)
Zn14	429(7)	429(7)	406(11)	180(8)	-5(4)	5(4)
Zn15	455(7)	455(7)	448(12)	186(8)	-42(5)	42(5)
Zn16	497(7)	536(11)	390(12)	268(5)	-136(9)	-68(5)
Zn17	357(9)	357(9)	460(20)	179(4)	0	0
Zn18	531(10)	411(6)	383(10)	266(5)	-5(4)	-10(9)
Zn19	378(9)	378(9)	418(18)	189(5)	0	0
M20	377(7)	356(8)	320(9)	178(4)	-8(6)	-4(3)
M21	370(11)	370(11)	316(16)	185(5)	0	0
Zn22	445(7)	421(9)	418(11)	210(5)	18(8)	9(4)
Zn23	416(10)	480(7)	556(13)	208(5)	-6(5)	-12(9)
Zn24	462(7)	576(8)	380(8)	296(6)	3(6)	-12(6)
Zn25	444(10)	431(7)	544(13)	222(5)	-24(5)	-48(9)
Zn26	458(10)	471(14)	329(14)	235(7)	0	0
Zn27	413(7)	441(7)	365(8)	154(6)	-35(6)	-36(6)
Zn28	419(7)	364(9)	536(13)	182(4)	34(9)	17(4)
Zn29	392(9)	524(14)	413(16)	262(7)	0	0
Zn30	468(7)	468(7)	349(11)	262(8)	27(4)	-27(4)
Ru31	343(6)	343(6)	265(11)	171(3)	0	0
Ru32	340(6)	340(6)	282(9)	169(7)	0	0
Zn33	443(7)	443(7)	402(11)	222(8)	-20(4)	20(4)
Zn34	442(7)	442(7)	365(11)	216(8)	-5(4)	5(4)
Zn35	502(8)	539(11)	393(11)	270(5)	-136(9)	-68(5)
Zn36	614(12)	463(10)	429(12)	343(9)	0	0
Ru37	347(6)	347(6)	274(11)	174(3)	0	0
Zn38	530(40)	710(60)	490(30)	400(50)	90(20)	21(19)
Zn39	330(40)	1350(90)	270(20)	166(19)	20(15)	40(30)
Zn40	340(30)	490(30)	700(50)	170(16)	-29(16)	-60(30)
Zn40'	480(20)	850(40)	450(30)	370(30)	100(30)	-30(20)
Zn41	460(30)	460(30)	650(50)	260(30)	-33(17)	33(17)
Zn41'	510(20)	770(30)	440(30)	380(20)	40(20)	60(20)
Zn42	889(18)	889(18)	350(20)	445(9)	0	0
Zn43	434(18)	880(20)	390(20)	217(9)	25(7)	50(14)
Zn44	512(8)	430(7)	381(8)	212(6)	8(6)	3(6)
Zn45	499(11)	451(7)	414(11)	249(5)	-40(4)	-79(9)
Zn46	443(7)	443(7)	416(11)	240(8)	-5(4)	5(4)
Zn47	453(10)	453(10)	317(18)	226(5)	0	0
Zn48	425(7)	425(7)	401(11)	209(8)	-3(4)	3(4)
Zn49	484(11)	484(11)	400(19)	242(5)	0	0
Zn50	427(10)	427(10)	369(18)	213(5)	0	0

Tab. B.4.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Ru_{24,9}Zn_{254,0} (Kristall **2**: siehe Tab. IV.3.3). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle B.5 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U _{äq}
Ru01	2a	1	0	0	0	230(6)
Zn02	12k	1	0,07058(8)	0,14117(16)	0,03473(3)	279(4)
Zn03	12k	1	0,22589(16)	0,11295(8)	0,00831(3)	288(4)
Zn04	12k	1	0,14970(18)	0,07485(9)	0,07344(3)	328(4)
Zn05	24l	1	0,31697(12)	0,27081(12)	0,04547(2)	313(3)
Zn06	12k	1	0,19611(9)	0,39221(17)	0,02767(3)	310(4)
Zn07	12i	1	0,36339(14)	0,36339(14)	0	306(4)
Ru08	12k	1	0,13726(5)	0,27451(11)	0,068639(18)	243(3)
Ru09	12k	1	0,44079(11)	0,22040(5)	0,016396(19)	248(3)
Zn10	12k	1	0,08455(10)	0,1691(2)	0,10968(3)	411(5)
Zn11	24l	1	0,34273(12)	0,47008(12)	0,06478(2)	392(3)
Zn12	24l	1	0,31686(14)	0,28410(14)	0,09308(2)	447(4)
Zn13	12k	1	0,50481(18)	0,25240(9)	0,06142(3)	354(4)
Zn14	12k	1	0,54835(9)	0,45165(9)	0,03184(3)	328(4)
Zn15	12k	1	0,40797(8)	0,59203(8)	0,01245(3)	318(4)
Zn16	12k	1	0,20500(10)	0,4100(2)	0,10488(3)	450(5)
Zn17	4f	1	0,66667	0,33333	0,02529(6)	317(7)
Zn18	12k	1	0,1407(2)	0,07034(10)	0,17881(3)	381(5)
Zn19	4e	1	0	0	0,21898(5)	361(7)
M20	12k	0,22(2) *	0,11316(6)	0,22631(12)	0,20356(2)	262(5)
M21	4e	0,59(4) *	0	0	0,13986(4)	294(11)
Zn22	12k	1	0,11695(9)	0,23389(19)	0,15589(3)	401(5)
Zn23	12k	1	0,2345(2)	0,11725(10)	0,22258(3)	427(5)
Zn24	24l	1	0,32346(13)	0,29708(14)	0,18321(2)	394(3)
Zn25	12k	1	0,23790(18)	0,11895(9)	0,13356(3)	387(5)
Zn26	6h	1	0,09371(13)	0,1874(3)	0,25	339(6)
Zn27	24l	1	0,29814(12)	0,35915(13)	0,22640(2)	366(3)
Zn28	12k	1	0,21725(9)	0,43449(18)	0,18481(3)	396(5)
Zn29	6h	1	0,26079(14)	0,5216(3)	0,25	399(7)
Zn30	12k	1	0,40687(10)	0,59313(10)	0,21142(3)	397(5)
Ru31	4f	1	0,33333	0,66667	0,17680(3)	262(4)
Ru32	6h	1	0,46740(8)	0,53260(8)	0,25	253(4)
Zn33	12k	1	0,44975(10)	0,55025(10)	0,16759(3)	402(5)
Zn34	12k	1	0,53089(10)	0,46911(10)	0,21026(3)	390(5)
Zn35	12k	1	0,26242(10)	0,5248(2)	0,14107(3)	397(5)
Zn36	12j	1	0,4578(2)	0,32376(18)	0,25	385(5)
Ru37	4f	0,689(8)	0,66667	0,33333	0,14030(5)	243(10)
Zn38'	12k	0,311(8)	0,5938(5)	0,4062(5)	0,12914(13)	360(20)
Zn39'	4f	0,311(8)	0,66667	0,33333	0,1688(2)	300(30)
Zn38	24l	0,236(8)	0,5369(10)	0,4121(9)	0,12231(13)	540(70)
Zn39	12k	0,230(3)	0,687(5)	0,343(3)	0,18451(14)	740(130)
Zn40	12k	0,37(2)	0,4447(8)	0,2223(4)	0,1057(2)	420(40)
Zn40'	12k	0,21(2)	0,4504(12)	0,2252(6)	0,1233(5)	420(80)
Zn40''	24l	0,202(16)	0,4800(9)	0,2954(18)	0,11538(16)	400(70)
Zn41	12k	0,50(3)	0,5545(3)	0,4455(3)	0,17012(13)	356(11)
Zn41'	24l	0,195(11)	0,5232(11)	0,3736(16)	0,16557(17)	450(50)
Zn41''	12k	0,18(2)	0,5547(6)	0,4453(6)	0,1554(5)	410(80)
Zn42	4f	1	0,66667	0,33333	0,09410(5)	296(7)
Zn43	12k	0,777(9)	0,4419(2)	0,22095(12)	0,15798(4)	439(11)
Zn44	24l	1	0,34076(19)	0,35812(15)	0,13802(2)	572(5)
Zn45	12k	1	0,4634(3)	0,23171(16)	0,20618(4)	682(8)
Zn46	12k	1	0,54171(10)	0,45829(10)	0,08026(4)	442(5)
Zn47	4f	0,760(17)	0,66667	0,33333	0,22817(8)	349(18)
Zn47'	2d	0,240(17)	0,66667	0,33333	0,25	590(100)
Zn48	12k	1	0,45009(9)	0,54991(9)	0,11067(3)	357(5)
Zn49	4f	1	0,33333	0,66667	0,09587(6)	384(8)
Zn50	4f	1	0,33333	0,66667	0,04942(5)	320(7)

* $Bes_{\text{-Zn}}, Bes_{\text{-Ru}} = 1 - Bes_{\text{-Zn}}$

Tab. B.5.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Ru_{24,9}Zn_{254,0} (Kristall **2**: siehe Tab. IV.3.3).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Ru01	237(9)	237(9)	216(12)	118(5)	0	0
Zn02	301(7)	279(10)	251(8)	139(5)	-41(7)	-20(3)
Zn03	236(9)	307(7)	297(8)	118(5)	-5(3)	-11(7)
Zn04	364(11)	278(7)	370(9)	182(5)	-8(4)	-16(8)
Zn05	306(7)	337(7)	311(6)	172(6)	-18(5)	16(5)
Zn06	341(7)	329(10)	256(8)	165(5)	15(7)	7(3)
Zn07	313(7)	313(7)	319(8)	175(8)	15(4)	-15(4)
Ru08	266(5)	234(6)	216(5)	117(3)	-9(4)	-5(2)
Ru09	236(6)	255(5)	245(5)	118(3)	-5(2)	-10(4)
Zn10	450(9)	494(13)	303(9)	247(7)	102(8)	51(4)
Zn11	335(8)	275(7)	495(8)	99(6)	3(6)	-70(6)
Zn12	402(9)	450(9)	350(7)	109(7)	16(6)	-45(6)
Zn13	407(11)	343(8)	333(9)	204(6)	-41(4)	-82(8)
Zn14	302(7)	302(7)	344(9)	124(8)	-9(4)	9(4)
Zn15	304(7)	304(7)	328(9)	138(8)	-8(4)	8(4)
Zn16	474(9)	484(13)	396(10)	242(7)	-176(9)	-88(5)
Zn17	255(10)	255(10)	441(17)	127(5)	0	0
Zn18	517(13)	383(8)	288(9)	258(6)	3(4)	5(8)
Zn19	390(12)	390(12)	302(15)	195(6)	0	0
M20	268(7)	277(8)	245(7)	139(4)	-15(5)	-8(2)
M21	304(13)	304(13)	273(15)	152(7)	0	0
Zn22	471(9)	424(12)	293(9)	212(6)	-15(8)	-8(4)
Zn23	492(13)	410(8)	407(10)	246(7)	-19(4)	-38(9)
Zn24	369(8)	478(9)	388(7)	251(7)	70(6)	63(6)
Zn25	316(11)	347(8)	489(11)	158(5)	-16(4)	-31(8)
Zn26	367(11)	391(16)	266(11)	195(8)	0	0
Zn27	320(7)	386(8)	301(6)	107(6)	-28(5)	-50(5)
Zn28	367(8)	313(11)	490(11)	156(5)	80(8)	40(4)
Zn29	385(12)	543(18)	322(13)	271(9)	0	0
Zn30	476(9)	476(9)	269(9)	259(10)	33(4)	-33(4)
Ru31	275(7)	275(7)	235(9)	138(3)	0	0
Ru32	261(7)	261(7)	226(8)	123(7)	0	0
Zn33	378(8)	378(8)	391(10)	144(10)	11(4)	-11(4)
Zn34	373(8)	373(8)	391(10)	162(9)	23(4)	-23(4)
Zn35	421(9)	441(12)	335(9)	221(6)	-129(8)	-65(4)
Zn36	511(13)	363(11)	360(9)	277(10)	0	0
Ru37	251(12)	251(12)	228(15)	125(6)	0	0
Zn38'	390(30)	390(30)	230(30)	160(40)	-49(17)	49(17)
Zn39'	270(40)	270(40)	350(70)	135(19)	0	0
Zn38	630(120)	880(180)	410(40)	590(140)	130(40)	50(40)
Zn39	1400(500)	750(90)	300(40)	700(200)	-70(50)	-140(100)
Zn40	350(40)	390(40)	500(70)	180(20)	20(20)	40(40)
Zn40'	220(60)	430(90)	540(130)	110(30)	-10(30)	-20(60)
Zn40''	300(50)	640(170)	260(50)	240(70)	50(60)	-20(40)
Zn41	340(30)	340(30)	430(50)	190(30)	-11(11)	11(11)
Zn41'	470(60)	610(100)	390(50)	370(70)	60(50)	100(40)
Zn41''	410(80)	410(80)	460(160)	250(70)	-50(30)	50(30)
Zn42	349(11)	349(11)	190(13)	174(5)	0	0
Zn43	356(17)	563(16)	329(15)	178(8)	24(5)	48(10)
Zn44	1012(15)	424(9)	330(7)	397(10)	16(6)	34(8)
Zn45	1240(30)	587(10)	436(12)	620(13)	-157(7)	-313(14)
Zn46	357(8)	357(8)	593(12)	163(10)	-75(5)	75(5)
Zn47	354(19)	354(19)	340(30)	177(9)	0	0
Zn47'	410(90)	410(90)	900(300)	210(50)	0	0
Zn48	344(8)	344(8)	361(10)	157(9)	-22(4)	22(4)
Zn49	403(12)	403(12)	346(16)	201(6)	0	0
Zn50	330(11)	330(11)	301(15)	165(5)	0	0

Tab. B.6.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Ru_{25,9}Zn_{252,3} (Kristall **3**: siehe Tab. IV.3.3). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle B.7 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U _{äq}
Ru01	2a	1	0	0	0	288(11)
Zn02	12k	1	0,07063(14)	0,1413(3)	0,03455(5)	340(7)
Zn03	12k	1	0,2257(3)	0,11284(15)	0,00831(5)	355(7)
Zn04	12k	1	0,1533(3)	0,07665(17)	0,07281(6)	400(8)
Zn05	24l	1	0,3181(2)	0,2704(2)	0,04555(4)	389(6)
Zn06	12k	1	0,19602(16)	0,3920(3)	0,02787(6)	388(8)
Zn07	12i	1	0,3629(3)	0,3629(3)	0	372(7)
Ru08	12k	1	0,13748(10)	0,2750(2)	0,06833(4)	314(5)
Ru09	12k	1	0,4404(2)	0,22022(11)	0,01609(4)	323(5)
Zn10	12k	1	0,08039(17)	0,1608(3)	0,10868(6)	404(8)
Zn11	24l	1	0,3444(2)	0,4696(2)	0,06487(5)	487(7)
Zn12	24l	1	0,3106(2)	0,2901(3)	0,09340(4)	477(7)
Zn13	12k	1	0,5123(3)	0,25617(17)	0,06026(6)	405(8)
Zn14	12k	1	0,54742(16)	0,45258(16)	0,03229(6)	398(8)
Zn15	12k	1	0,40938(16)	0,59062(16)	0,01270(6)	387(8)
Zn16	12k	1	0,2033(2)	0,4066(4)	0,10610(7)	546(11)
Zn17	4f	1	0,66667	0,33333	0,02364(11)	362(13)
Zn18	12k	1	0,1444(4)	0,07220(18)	0,17762(6)	425(8)
Zn19	4e	1	0	0	0,21893(10)	386(13)
Ru20	12k	1	0,11129(11)	0,2226(2)	0,20321(4)	343(5)
M21	4e	0,27(8) *	0	0	0,14027(7)	364(19)
Zn22	12k	1	0,11916(17)	0,2383(3)	0,15503(6)	445(9)
Zn23	12k	1	0,2404(4)	0,12021(18)	0,22116(7)	439(9)
Zn24	24l	1	0,3272(2)	0,3002(3)	0,18404(4)	439(6)
Zn25	12k	1	0,2362(3)	0,11812(17)	0,13255(6)	424(8)
Zn26	6h	1	0,0915(2)	0,1830(5)	0,25	397(11)
Zn27	24l	1	0,2941(2)	0,3577(2)	0,22668(4)	397(6)
Zn28	12k	1	0,21614(17)	0,4323(3)	0,18528(6)	420(8)
Zn29	6h	1	0,2613(2)	0,5226(5)	0,25	393(11)
Zn30	12k	1	0,40634(17)	0,59366(17)	0,21163(6)	411(8)
Ru31	4f	1	0,33333	0,66667	0,17719(7)	333(9)
Ru32	6h	1	0,46666(15)	0,53334(15)	0,25	317(7)
Zn33	12k	1	0,44592(18)	0,55408(18)	0,16825(7)	458(9)
Zn34	12k	1	0,52870(17)	0,47130(17)	0,21213(6)	414(8)
Zn35	12k	1	0,26211(19)	0,5242(4)	0,14134(7)	479(9)
Zn36	12j	1	0,4529(4)	0,3206(3)	0,25	452(9)
Ru37	4f	0,222(16)	0,66667	0,33333	0,1403(3)	300(50)
Zn38'	12k	0,778(16)	0,5930(4)	0,4070(4)	0,12892(8)	393(18)
Zn39'	4f	0,778(16)	0,66667	0,33333	0,16774(18)	400(20)
Zn38	12k	0,13(2)	0,5565(18)	0,4435(18)	0,1279(6)	490(120)
Zn39	4f	0,21(5)	0,66667	0,33333	0,1827(17)	1000(300)
Zn40	12k	0,867(17)	0,4454(4)	0,2227(2)	0,10581(8)	455(17)
Zn41	12k	1	0,55439(14)	0,44561(14)	0,17060(5)	292(7)
Zn42	4f	1	0,66667	0,33333	0,09405(7)	203(9)
Zn43	12k	0,947(17)	0,4381(3)	0,21906(17)	0,15709(6)	403(14)
Zn44	24l	1	0,3637(3)	0,3649(3)	0,13858(4)	536(7)
Zn45	12k	1	0,5011(5)	0,2505(3)	0,20352(8)	640(13)
Zn46	12k	1	0,54673(17)	0,45327(17)	0,08337(7)	442(9)
Zn47	2d	0,56(9)	0,66667	0,33333	0,25	600(110)
Zn47'	4f	0,44(9)	0,66667	0,33333	0,2690(14)	1200(300)
Zn48	12k	1	0,44872(17)	0,55128(17)	0,11008(6)	408(8)
Zn49	4f	1	0,33333	0,66667	0,09589(11)	452(15)
Zn50	4f	1	0,33333	0,66667	0,04950(11)	414(14)

* Bes._{Zn}, Bes._{Ru} = 1 - Bes._{Zn}

Tab. B.7.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Ru_{25,9}Zn_{252,3} (Kristall **3**: siehe Tab. IV.3.3).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Ru01	248(16)	248(16)	370(30)	124(8)	0	0
Zn02	335(13)	290(17)	380(15)	145(9)	-22(13)	-11(7)
Zn03	272(17)	349(14)	420(16)	136(8)	-3(6)	-7(13)
Zn04	410(20)	326(13)	495(18)	203(10)	-2(8)	-4(15)
Zn05	359(13)	407(14)	429(12)	213(11)	2(10)	31(10)
Zn06	383(14)	346(19)	422(16)	173(9)	11(14)	6(7)
Zn07	344(13)	344(13)	428(16)	171(15)	21(7)	-21(7)
Ru08	307(9)	266(11)	355(10)	133(6)	-9(9)	-5(4)
Ru09	291(12)	297(9)	381(11)	145(6)	-5(5)	-11(9)
Zn10	395(15)	400(20)	417(16)	202(10)	77(15)	39(7)
Zn11	390(15)	317(14)	677(16)	119(12)	2(12)	-71(13)
Zn12	410(15)	478(16)	489(13)	183(13)	28(11)	-35(11)
Zn13	410(20)	380(14)	432(17)	206(10)	-23(7)	-47(15)
Zn14	356(13)	356(13)	464(17)	165(16)	-10(7)	10(7)
Zn15	349(14)	349(14)	464(18)	176(16)	6(7)	-6(7)
Zn16	500(18)	570(30)	590(20)	286(13)	-220(20)	-108(10)
Zn17	298(19)	298(19)	490(30)	149(9)	0	0
Zn18	530(20)	384(14)	408(16)	266(11)	-8(8)	-16(15)
Zn19	340(19)	340(19)	480(30)	170(10)	0	0
Ru20	319(9)	323(12)	388(11)	162(6)	-17(9)	-8(5)
M21	350(20)	350(20)	390(30)	175(11)	0	0
Zn22	466(16)	390(20)	455(18)	195(10)	-20(15)	-10(8)
Zn23	440(20)	372(14)	530(19)	218(11)	-19(8)	-38(16)
Zn24	399(15)	460(15)	475(12)	227(13)	49(11)	47(11)
Zn25	370(20)	367(14)	534(19)	186(10)	-9(8)	-18(15)
Zn26	410(20)	370(30)	400(20)	185(13)	0	0
Zn27	344(14)	350(13)	456(12)	142(11)	-19(10)	-37(10)
Zn28	392(15)	347(19)	505(19)	173(10)	37(15)	19(8)
Zn29	322(19)	370(30)	500(30)	184(13)	0	0
Zn30	379(14)	379(14)	467(18)	184(16)	27(8)	-27(8)
Ru31	316(13)	316(13)	366(19)	158(6)	0	0
Ru32	289(12)	289(12)	369(15)	142(14)	0	0
Zn33	398(15)	398(15)	539(19)	170(17)	0(8)	0(8)
Zn34	384(14)	384(14)	446(18)	173(17)	-18(7)	18(7)
Zn35	463(16)	540(20)	458(18)	271(12)	-108(17)	-54(9)
Zn36	480(20)	360(20)	570(20)	250(18)	0	0
Ru37	350(70)	350(70)	190(80)	170(40)	0	0
Zn38'	370(20)	370(20)	420(20)	170(30)	-44(12)	44(12)
Zn39'	370(30)	370(30)	440(40)	186(17)	0	0
Zn38	400(150)	400(150)	900(200)	370(160)	100(70)	-100(70)
Zn39	700(300)	700(300)	1600(800)	340(140)	00	00
Zn40	420(30)	410(20)	540(30)	212(14)	16(10)	33(19)
Zn41	288(12)	288(12)	339(14)	172(14)	-14(6)	14(6)
Zn42	200(14)	200(14)	210(20)	100(7)	0	0
Zn43	360(20)	345(18)	510(20)	178(12)	-6(8)	-12(16)
Zn44	760(20)	454(16)	441(13)	335(15)	20(12)	34(13)
Zn45	890(40)	520(18)	630(20)	444(19)	-101(12)	-200(20)
Zn46	391(15)	391(15)	550(20)	205(17)	-26(8)	26(8)
Zn47	330(70)	330(70)	1200(300)	160(40)	0	0
Zn47'	550(110)	550(110)	2400(800)	280(60)	0	0
Zn48	351(14)	351(14)	501(19)	160(16)	9(8)	-9(8)
Zn49	430(20)	430(20)	500(30)	215(11)	0	0
Zn50	400(20)	400(20)	440(30)	201(11)	0	0

B.3. Kristallstruktur von RuZn₆.

Tab. B.8.: Daten zur Kristallstruktur von RuZn₆. [34]

<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	RuZn ₆
Raumgruppe (N°)	<i>P</i> 4 ₁ 32 (213)
<i>Z</i>	36
Pearsonsymbol	<i>cP</i> 252
<i>a</i> / pm	1555,75(7)
Volumen / 10 ⁶ pm ³	3765,47
molare Masse / g·mol ⁻¹	493,41
$\rho_{r\ddot{o}}$ / g·cm ⁻³	7,830

Tab. B.9.: Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für RuZn₆. [34]

Atom	<i>Wy.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Ru01	24 <i>e</i>	0,3258(4)	0,3994(4)	0,0406(4)	-30(10)
Ru02	8 <i>c</i>	0,1225(4)	0,1225(4)	0,1225(4)	-60(20)
Ru03	4 <i>a</i>	0,375	0,375	0,375	-30(30)
Zn01	24 <i>e</i>	0,2250(7)	0,7021(6)	0,1370(7)	20(20)
Zn02	24 <i>e</i>	0,4359(6)	0,2874(7)	0,1014(6)	50(20)
Zn03	24 <i>e</i>	0,1006(7)	0,5815(7)	0,0398(8)	180(20)
Zn04	24 <i>e</i>	0,2267(6)	0,5217(6)	0,9619(6)	30(20)
Zn05	24 <i>e</i>	0,4755(6)	0,3853(7)	0,9607(6)	40(20)
Zn06	24 <i>e</i>	0,2130(6)	0,9901(6)	0,1018(6)	30(20)
Zn07	24 <i>e</i>	0,2251(7)	0,2636(7)	0,1157(8)	110(30)
Zn08	12 <i>d</i>	0,125	0,1810(7)	0,4310(7)	60(30)
Zn09	12 <i>d</i>	0,125	0,2985(7)	0,5485(7)	60(30)
Zn10	12 <i>d</i>	0,125	0,0259(7)	0,2759(7)	150(40)
Zn11	12 <i>d</i>	0,125	0,8325(7)	0,0825(7)	120(40)

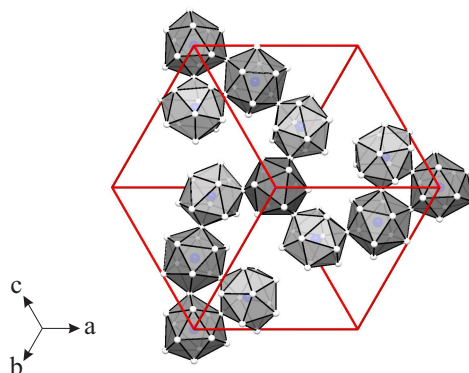


Abb. B.1.: Ikosaeder um die Ru-Atome in RuZn₆

B.4. Kristallstruktur von RuZn₃.

Tab. B.10.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für RuZn₃ (siehe Tab. IV.4.4).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Ru	49(3)	49(3)	36(3)	0	0	0
Zn01	57(4)	38(4)	50(5)	0	0	0
Zn02	58(4)	58(4)	54(5)	0	0	0
Zn03	53(4)	53(4)	59(4)	0	0	0

C Anhang des Fe-Zn-Systems.

Tab. C.1.: Herstellung der Proben des Fe-Zn-Systems.

Präparat	$x_{\text{Fe}}/\%$	m_{Fe}/mg	m_{Zn}/mg	Temperaturprofil	Phase(n)
md01	7,2	18,69	282,96	1223 K (1 d)	FeZn ₁₀ + ZnO
md02	9,2	23,48	270,96	1223 K (1 d)	FeZn ₁₀
md03	19,2	50,06	247,22	1223 K (1 d)	FeZn ₁₀
md04	9,1	23,23	271,31	1223 K (1 d)	FeZn ₁₀ + FeZn ₁₃ + Fe ₅ Zn ₂₁
md05	7,2	18,45	278,64	1223 K (1 d)	FeZn ₁₀ + FeZn ₁₃
md06	19,3	50,86	249,63	1223 K (1 d)	FeZn ₃ + FeZn ₁₀
md07	9,1	39,40	458,41	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀
md08	9,1	39,46	461,69	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀ + FeZn ₃
md09	9,2	39,98	461,38	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀ + FeZn ₁₃
md10	9,1	15,72	184,28	1123 K (1 d)	FeZn ₁₀ + Zn _{1-x} Fe _x
md11	9,2	23,93	276,40	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀ + Zn _{1-x} Fe _x
md12	9,4	41,05	462,41	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀ + Zn _{1-x} Fe _x
md13	9,5	41,20	460,07	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀ + Zn _{1-x} Fe _x
md14	11,8	51,24	450,14	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀ + FeZn ₁₃ + FeZn ₃
md15	9,1	26,54	312,37	1223 K (1 h)	FeZn ₁₀ + FeZn ₁₃ + Fe ₅ Zn ₂₁

C.1. Kristallstruktur von FeZn₁₀.Tab. C.2.: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von FeZn₁₀.

	<i>Belin</i>	<i>Allio</i>
Kristallherkunft (siehe Tab. C.1)	md12	
<i>Kristallographische Daten</i>		
Summenformel	FeZn ₁₀	Fe _{22,6} Zn _{254,9}
Fe-Stoffmengenanteil / %	9,09	8,13
Raumgruppe (N°)	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> (194)	
<i>Z</i>	50	2
Pearsonsymbol	<i>hP</i> 632	<i>hP</i> 564
<i>a</i> / pm	1278,7(3)	1280,86(8)
<i>c</i> / pm	5722,2(7)	5709,7(3)
Volumen / 10 ⁶ pm ³	8103(2)	8112,4(9)
molare Masse / g·mol ⁻¹	709,8	17929,07
$\rho_{r\ddot{o}}$ / g·cm ⁻³	7,349	7,340
μ / mm ⁻¹	39,9	38,769
<i>Datensammlung</i>		
Kristallgröße / μm^3	60 × 60 × 150	
Diffraktometer	IPDS II (STOE & Cie)	
Temperatur / K	293(2)	
Strahlung	Mo–K α	
Monochromator	Graphit	
Abstand Kristall-IP / mm	160	
$2\theta_{\text{max.}}$ / °	45,88	
ϕ ; $\omega_{\text{min.}}$ – $\omega_{\text{max.}}$; $\Delta\omega$ / °	174 ; 0 - 180 ; 1	
Erfasste Reflexe	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –59 ≤ <i>l</i> ≤ 60	
Anzahl der Reflexe	34297	
<i>Datenreduktion</i>		
Programm	IPDS II-Software/X-RED	
Absorptionskorrektur	numerisch, X-SHAPE	
max. / min. Transmission	0,1680 / 0,0567	
unabhängige Reflexe	2037	
<i>R</i> _{int.}	11,05	
<i>Verfeinerung</i>		
Programm	SHELXS, XL-97	
verfeinert nach	$ F_0 ^2$	
Reflexe <i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i> ₀)	1586	
Variable	151	317
<i>R</i> (<i>F</i>)(<i>I</i> ₀ > 2σ(<i>I</i> ₀))	6,46	3,12
<i>R</i> (<i>F</i>)(all)	8,08	4,63
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)(all)	19,68	7,53
Goodness of fit	1,537	0,964
$\Delta\rho_{\text{max.}}/10^{-6}$ e · pm ⁻³	3,006	1,228
$\Delta\rho_{\text{min.}}/10^{-6}$ e · pm ⁻³	–3,027	–1,029
Extinktionskoeffizient	-	0,000025(8)
$1/w = \sigma^2(F_o^2) + (0,1(\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3)^2$		

Tab. C.3.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Fe_{22,6}Zn_{254,9} (siehe Tab. C.2).

Atom	Wy.	Bes.	x	y	z	U _{äq}
Fe01	2a	1	0	0	0	280(10)
Zn02	12k	1	0,07079(7)	0,14158(14)	0,03469(3)	336(4)
Zn03	12k	1	0,22598(15)	0,11299(7)	0,00829(3)	334(4)
Zn04	12k	1	0,14746(15)	0,07373(7)	0,07256(3)	349(4)
Zn05	24l	1	0,31456(10)	0,27116(10)	0,045203(19)	354(3)
Zn06	12k	1	0,19510(7)	0,39020(15)	0,02784(3)	350(4)
Zn07	12i	1	0,36320(13)	0,36320(13)	0	353(4)
Fe08	12k	1	0,13585(9)	0,27170(18)	0,06901(3)	307(5)
M09	12k	0,34(4)*	0,44225(16)	0,22112(8)	0,01641(3)	328(9)
Zn10	12k	1	0,08363(8)	0,16727(16)	0,10940(3)	411(5)
Zn11	24l	1	0,33914(11)	0,46850(11)	0,06531(2)	377(3)
Zn12	24l	1	0,31818(11)	0,27877(11)	0,092635(19)	390(3)
Zn13	12k	1	0,50215(16)	0,25108(8)	0,06174(3)	406(4)
Zn14	12k	1	0,54681(7)	0,45319(7)	0,03148(3)	368(4)
Zn15	12k	1	0,40998(8)	0,59002(8)	0,01330(3)	380(4)
Zn16	12k	1	0,20333(8)	0,40666(15)	0,10467(3)	397(4)
Zn17	4f	1	0,66667	0,33333	0,02456(5)	349(7)
Zn18	12k	1	0,14147(17)	0,07074(8)	0,18017(3)	417(4)
Zn19	4e	1	0	0	0,21975(5)	371(7)
M20	12k	0,32(4)*	0,11271(8)	0,22541(16)	0,20387(3)	326(9)
M21	4e	0,74(8)*	0	0	0,14062(5)	337(15)
Zn22	12k	1	0,11565(8)	0,23129(17)	0,15688(3)	444(5)
Zn23	12k	1	0,23369(16)	0,11684(8)	0,22438(3)	430(5)
Zn24	24l	1	0,32407(11)	0,29876(12)	0,183083(19)	405(3)
Zn25	12k	1	0,23877(16)	0,11939(8)	0,13381(3)	419(5)
Zn26	6h	1	0,09481(11)	0,1896(2)	0,25	355(6)
Zn27	24l	1	0,29943(11)	0,36065(11)	0,226383(18)	371(3)
Zn28	12k	1	0,21786(8)	0,43573(15)	0,18513(3)	386(4)
Zn29	6h	1	0,26111(11)	0,5222(2)	0,25	356(6)
Zn30	12k	1	0,40635(7)	0,59365(7)	0,21155(3)	351(4)
Fe31	4f	1	0,33333	0,66667	0,17684(6)	308(8)
Fe32	6h	1	0,46721(12)	0,53279(12)	0,25	309(6)
Zn33	12k	1	0,45122(8)	0,54878(8)	0,16778(3)	372(4)
Zn34	12k	1	0,53091(7)	0,46909(7)	0,20949(3)	361(4)
Zn35	12k	1	0,26330(8)	0,52661(16)	0,14141(3)	407(4)
Zn36	12j	1	0,45961(15)	0,32735(15)	0,25	384(4)
Fe37	4f	1	0,66667	0,33333	0,14035(5)	310(8)
Zn38	24l	0,322(5)	0,5360(3)	0,4090(4)	0,12225(6)	390(30)
Zn39	12k	0,332(6)	0,6494(2)	0,3506(2)	0,18422(7)	360(40)
Zn40	12k	0,364(19)	0,4533(7)	0,2267(3)	0,1236(2)	490(50)
Zn40"	24l	0,306(11)	0,4837(5)	0,3025(9)	0,11512(9)	380(30)
Zn41	12k	0,304(18)	0,5540(4)	0,4460(4)	0,1554(3)	370(40)
Zn41"	24l	0,329(9)	0,5255(5)	0,3767(8)	0,16525(10)	430(20)
Zn42	12k	0,322(6)	0,6547(7)	0,3453(7)	0,09486(7)	300(50)
Zn43	12k	0,677(8)	0,4488(2)	0,22441(12)	0,15818(4)	566(14)
Zn44	24l	1	0,33055(13)	0,35558(11)	0,13785(2)	455(4)
Zn45	12k	1	0,45285(16)	0,22643(8)	0,20684(3)	420(4)
Zn46	12k	1	0,53898(7)	0,46102(7)	0,07822(3)	372(4)
Zn47	4f	1	0,66667	0,33333	0,22809(5)	386(7)
Zn48	12k	1	0,45062(7)	0,54938(7)	0,11083(3)	367(4)
Zn49	4f	1	0,33333	0,66667	0,09569(5)	381(7)
Zn50	4f	1	0,33333	0,66667	0,04900(5)	351(7)

* Bes._{Zn}, Bes._{Fe} = 1 - Bes._{Zn}

D Anhang des Os-Zn-Systems.

D.1. Kristallstruktur von OsZn₁₀.Tab. D.1.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Os_{23,8}Zn_{254,3} (Kristall 1: siehe Tab. V. 1.3). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle D.2 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Os01	2 <i>a</i>	1	0	0	0	222(3)
Zn02	12 <i>k</i>	1	0,07083(8)	0,14166(16)	0,03464(3)	287(4)
Zn03	12 <i>k</i>	1	0,22625(17)	0,11312(8)	0,00831(3)	289(4)
Zn04	12 <i>k</i>	1	0,15024(17)	0,07512(9)	0,07300(3)	316(5)
Zn05	24 <i>l</i>	1	0,31664(11)	0,27322(12)	0,04550(2)	306(3)
Zn06	12 <i>k</i>	1	0,19611(9)	0,39223(17)	0,02779(3)	310(4)
Zn07	12 <i>i</i>	1	0,36486(15)	0,36486(15)	0	301(4)
Os08	12 <i>k</i>	1	0,13650(3)	0,27299(5)	0,068943(10)	233(2)
M09	12 <i>k</i>	0,815(6) *	0,43951(6)	0,21975(3)	0,016574(11)	243(3)
Zn10	12 <i>k</i>	1	0,08301(10)	0,1660(2)	0,10954(3)	388(5)
Zn11	24 <i>l</i>	1	0,34138(13)	0,47164(12)	0,06553(2)	368(4)
Zn12	24 <i>l</i>	1	0,32105(12)	0,28206(13)	0,09321(2)	364(4)
Zn13	12 <i>k</i>	1	0,50006(18)	0,25003(9)	0,06243(3)	359(5)
Zn14	12 <i>k</i>	1	0,54811(9)	0,45189(9)	0,03173(3)	324(5)
Zn15	12 <i>k</i>	1	0,40755(9)	0,59245(9)	0,01245(3)	345(5)
Zn16	12 <i>k</i>	1	0,20348(9)	0,40695(19)	0,10544(3)	392(5)
Zn17	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,02597(6)	294(7)
Zn18	12 <i>k</i>	1	0,14012(18)	0,07006(9)	0,17915(3)	326(5)
Zn19	4 <i>e</i>	1	0	0	0,21918(5)	290(7)
M20	12 <i>k</i>	0,648(6) *	0,11344(4)	0,22689(7)	0,203926(13)	252(4)
M21	4 <i>e</i>	0,515(9) *	0	0	0,14029(2)	241(7)
Zn22	12 <i>k</i>	1	0,11534(9)	0,23069(17)	0,15603(3)	358(5)
Zn23	12 <i>k</i>	1	0,23236(18)	0,11618(9)	0,22345(4)	386(5)
Zn24	24 <i>l</i>	1	0,32494(12)	0,29741(13)	0,18272(2)	366(4)
Zn25	12 <i>k</i>	1	0,23824(18)	0,11912(9)	0,13401(4)	375(5)
Zn26	6 <i>h</i>	1	0,09433(13)	0,1887(3)	0,25	317(6)
Zn27	24 <i>l</i>	1	0,30033(12)	0,35817(12)	0,22620(2)	334(3)
Zn28	12 <i>k</i>	1	0,21717(8)	0,43433(17)	0,18439(4)	353(5)
Zn29	6 <i>h</i>	1	0,26001(12)	0,5200(2)	0,25	321(6)
Zn30	12 <i>k</i>	1	0,40768(8)	0,59232(8)	0,21126(3)	321(5)
Os31	4 <i>f</i>	1	0,33333	0,66667	0,176848(17)	227(3)
Os32	6 <i>h</i>	1	0,46748(4)	0,53252(4)	0,25	227(2)
Zn33	12 <i>k</i>	1	0,45236(9)	0,54764(9)	0,16701(3)	350(5)
Zn34	12 <i>k</i>	1	0,53256(9)	0,46744(9)	0,20926(3)	331(5)
Zn35	12 <i>k</i>	1	0,26292(9)	0,52583(18)	0,14087(3)	369(5)
Zn36	12 <i>j</i>	1	0,46064(19)	0,32522(18)	0,25	384(5)
Os37	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,140339(18)	261(3)
Zn38	24 <i>l</i>	0,321(7)	0,5364(5)	0,4111(5)	0,12227(8)	520(40)
Zn39	12 <i>k</i>	0,33(2)	0,6520(9)	0,3480(9)	0,18483(10)	700(70)
Zn40	12 <i>k</i>	0,33(2)	0,4514(7)	0,2257(4)	0,1231(2)	560(20)
Zn40''	24 <i>l</i>	0,33(2)	0,4803(6)	0,2957(9)	0,11464(10)	710(20)
Zn41	12 <i>k</i>	0,33(2)	0,5545(4)	0,4455(4)	0,1571(3)	670(30)
Zn41''	24 <i>l</i>	0,33(2)	0,5287(6)	0,3835(8)	0,16610(9)	670(20)
Zn42	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,09406(6)	478(10)
Zn43	12 <i>k</i>	0,710(10)	0,4449(3)	0,22245(14)	0,15788(5)	534(15)
Zn44	24 <i>l</i>	1	0,33287(15)	0,35614(13)	0,13797(2)	406(4)
Zn45	12 <i>k</i>	1	0,45321(19)	0,22661(10)	0,20688(3)	379(5)
Zn46	12 <i>k</i>	1	0,53913(9)	0,46087(9)	0,07858(3)	354(5)
Zn47	4 <i>f</i>	1	0,66667	0,33333	0,22799(5)	323(8)
Zn48	12 <i>k</i>	1	0,45059(8)	0,54941(8)	0,11111(3)	328(5)
Zn49	4 <i>f</i>	1	0,33333	0,66667	0,09591(6)	368(8)
Zn50	4 <i>f</i>	1	0,33333	0,66667	0,04908(5)	309(7)

* $Bes_{Zn}, Bes_{Os} = 1 - Bes_{Zn}$

Tab. D.2.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Os_{23,8}Zn_{254,3} (Kristall 1: siehe Tab. V.1.3).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Os01	217(5)	217(5)	232(7)	108(2)	0	0
Zn02	305(8)	292(11)	260(9)	146(5)	-45(8)	-23(4)
Zn03	221(10)	302(8)	317(9)	110(5)	0(4)	1(7)
Zn04	334(11)	264(7)	373(10)	167(6)	-15(4)	-31(8)
Zn05	286(7)	341(8)	311(7)	173(6)	-15(6)	31(6)
Zn06	332(8)	322(10)	273(9)	161(5)	20(8)	10(4)
Zn07	306(8)	306(8)	320(9)	175(9)	17(4)	-17(4)
Os08	236(3)	218(4)	241(3)	109(2)	-10(3)	-5(1)
M09	218(5)	245(4)	258(4)	109(2)	-2(1)	-4(3)
Zn10	393(8)	491(13)	312(10)	245(7)	125(9)	62(5)
Zn11	285(8)	255(7)	489(8)	78(6)	7(6)	-62(6)
Zn12	335(8)	356(8)	342(7)	129(7)	1(6)	-15(6)
Zn13	377(11)	343(8)	369(10)	188(6)	-33(4)	-65(9)
Zn14	290(8)	290(8)	343(10)	109(9)	-1(4)	1(4)
Zn15	311(8)	311(8)	379(10)	129(9)	-25(4)	25(4)
Zn16	398(9)	428(12)	361(10)	214(6)	-145(9)	-73(5)
Zn17	227(10)	227(10)	428(18)	113(5)	0	0
Zn18	373(12)	313(8)	312(9)	187(6)	-9(4)	-18(8)
Zn19	258(10)	258(10)	354(17)	129(5)	0	0
M20	244(5)	227(5)	280(5)	114(3)	-10(3)	-5(2)
M21	239(8)	239(8)	244(10)	119(4)	0	0
Zn22	371(9)	328(11)	362(10)	164(6)	19(9)	10(4)
Zn23	310(11)	330(8)	513(12)	155(6)	-7(5)	-14(9)
Zn24	350(8)	437(9)	352(7)	227(7)	1(6)	-3(6)
Zn25	311(11)	310(8)	503(12)	156(6)	-16(5)	-32(9)
Zn26	339(11)	336(16)	276(13)	168(8)	0	0
Zn27	293(7)	327(8)	313(7)	102(6)	-33(6)	-40(6)
Zn28	308(8)	252(11)	482(11)	126(5)	30(8)	15(4)
Zn29	281(11)	394(17)	328(14)	197(8)	0	0
Zn30	364(8)	364(8)	277(9)	213(9)	27(4)	-27(4)
Os31	222(4)	222(4)	236(5)	111(2)	0	0
Os32	224(4)	224(4)	237(4)	116(4)	0	0
Zn33	344(8)	344(8)	358(10)	168(10)	-11(4)	11(4)
Zn34	322(8)	322(8)	336(10)	153(9)	-12(4)	12(4)
Zn35	374(8)	415(12)	332(10)	207(6)	-138(9)	-69(4)
Zn36	510(13)	351(12)	389(11)	290(11)	0	0
Os37	260(4)	260(4)	262(5)	130(2)	0	0
Zn38	530(70)	650(90)	520(30)	410(70)	120(30)	20(20)
Zn39	690(70)	690(70)	350(20)	70(60)	-60(20)	60(20)
Zn40	300(40)	490(40)	840(70)	150(20)	-80(20)	-160(50)
Zn40''	470(40)	1170(70)	580(40)	480(50)	380(40)	50(30)
Zn41	450(40)	450(40)	1190(100)	300(50)	-20(30)	20(30)
Zn41''	570(40)	1230(70)	500(30)	660(40)	220(30)	180(30)
Zn42	597(16)	597(16)	240(17)	299(8)	0	0
Zn43	320(20)	720(20)	430(20)	159(10)	29(7)	58(14)
Zn44	531(9)	321(8)	353(7)	204(7)	-1(6)	-15(7)
Zn45	427(12)	351(8)	384(10)	214(6)	-38(5)	-75(9)
Zn46	326(8)	326(8)	423(11)	173(9)	-29(4)	29(4)
Zn47	330(11)	330(11)	309(17)	165(6)	0	0
Zn48	321(8)	321(8)	345(10)	163(9)	-7(4)	7(4)
Zn49	371(12)	371(12)	362(18)	186(6)	0	0
Zn50	318(11)	318(11)	292(16)	159(6)	0	0

Tab. D.3.: Besetzungsfaktor, Positions- und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Os_{24,5}Zn_{254,5} (Kristall 2: siehe Tab. V.1.3). Anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle D.4 zu finden.

Atom	Wy.	Bes.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{äq}
Os01	2a	1	0	0	0	288(4)
Zn02	12k	1	0,07045(10)	0,1409(2)	0,03472(4)	357(5)
Zn03	12k	1	0,2253(2)	0,11265(10)	0,00829(4)	363(5)
Zn04	12k	1	0,1505(2)	0,07527(11)	0,07339(4)	392(6)
Zn05	24l	1	0,31666(14)	0,27231(15)	0,04555(3)	375(4)
Zn06	12k	1	0,19604(11)	0,3921(2)	0,02775(4)	381(5)
Zn07	12i	1	0,36438(18)	0,36438(18)	0	378(5)
Os08	12k	1	0,13671(3)	0,27341(7)	0,068780(13)	305(2)
M09	12k	0,914(7) *	0,43889(7)	0,21945(3)	0,016497(14)	308(3)
Zn10	12k	1	0,08391(12)	0,1678(2)	0,10968(4)	472(6)
Zn11	24l	1	0,34192(15)	0,47148(15)	0,06523(3)	445(4)
Zn12	24l	1	0,32003(15)	0,28301(16)	0,09318(3)	457(4)
Zn13	12k	1	0,5013(2)	0,25065(11)	0,06202(4)	416(6)
Zn14	12k	1	0,54894(10)	0,45106(10)	0,03177(4)	386(5)
Zn15	12k	1	0,40732(11)	0,59268(11)	0,01230(4)	402(6)
Zn16	12k	1	0,20414(12)	0,4083(2)	0,10525(4)	485(6)
Zn17	4f	1	0,66667	0,33333	0,02569(7)	357(9)
Zn18	12k	1	0,1398(2)	0,06988(12)	0,17908(4)	411(6)
Zn19	4e	1	0	0	0,21899(7)	386(9)
M20	12k	0,722(6) *	0,11358(4)	0,22716(8)	0,203848(16)	328(4)
M21	4e	0,473(11) *	0	0	0,14004(3)	327(8)
Zn22	12k	1	0,11557(11)	0,2311(2)	0,15608(4)	413(6)
Zn23	12k	1	0,2326(2)	0,11630(11)	0,22297(5)	463(6)
Zn24	24l	1	0,32445(15)	0,29727(17)	0,18279(3)	447(4)
Zn25	12k	1	0,2383(2)	0,11914(11)	0,13378(5)	465(6)
Zn26	6h	1	0,09412(16)	0,1882(3)	0,25	400(8)
Zn27	24l	1	0,30014(14)	0,35842(15)	0,22621(3)	414(4)
Zn28	12k	1	0,21736(11)	0,4347(2)	0,18455(5)	441(6)
Zn29	6h	1	0,26013(15)	0,5203(3)	0,25	402(8)
Zn30	12k	1	0,40755(10)	0,59245(10)	0,21127(4)	410(6)
Os31	4f	1	0,33333	0,66667	0,17689(2)	310(3)
Os32	6h	1	0,46734(5)	0,53266(5)	0,25	301(3)
Zn33	12k	1	0,45169(11)	0,54831(11)	0,16705(4)	453(6)
Zn34	12k	1	0,53240(11)	0,46760(11)	0,20942(4)	424(6)
Zn35	12k	1	0,26280(12)	0,5256(2)	0,14090(4)	456(6)
Zn36	12j	1	0,4601(2)	0,3249(2)	0,25	458(6)
Os37	4f	0,874(6)	0,66667	0,33333	0,14030(3)	308(6)
Zn38'	12k	0,126(6)	0,5941(15)	0,4059(15)	0,1283(5)	500(70)
Zn39'	4f	0,126(6)	0,66667	0,33333	0,1694(9)	420(90)
Zn38	24l	0,358(12)	0,542(2)	0,414(2)	0,12175(17)	1530(140)
Zn39	12k	0,291(2)	0,690(4)	0,3448(19)	0,18489(15)	890(110)
Zn40	12k	0,28(5)	0,4506(19)	0,2253(10)	0,1221(8)	630(110)
Zn40'	12k	0,31(4)	0,458(2)	0,2288(12)	0,1087(10)	1060(120)
Zn40''	24l	0,131(18)	0,4823(12)	0,2984(15)	0,1151(3)	150(80)
Zn41	12k	0,25(5)	0,5542(8)	0,4458(8)	0,1566(12)	580(140)
Zn41'	12k	0,13(5)	0,5505(15)	0,4495(15)	0,1712(6)	110(140)
Zn41''	24l	0,37(4)	0,532(2)	0,390(5)	0,1661(3)	1000(120)
Zn42	4f	1	0,66667	0,33333	0,09397(6)	350(9)
Zn43	12k	0,736(12)	0,4437(3)	0,22186(16)	0,15776(6)	583(17)
Zn44	24l	1	0,33504(19)	0,35673(16)	0,13790(3)	520(5)
Zn45	12k	1	0,4555(3)	0,22777(13)	0,20659(5)	528(7)
Zn46	12k	1	0,53994(11)	0,46006(11)	0,07914(5)	447(6)
Zn47	4f	1	0,66667	0,33333	0,22818(8)	439(10)
Zn48	12k	1	0,45054(10)	0,54946(10)	0,11092(4)	407(6)
Zn49	4f	1	0,33333	0,66667	0,09586(8)	458(10)
Zn50	4f	1	0,33333	0,66667	0,04932(7)	380(9)

* $Bes_{\text{Zn}}, Bes_{\text{Os}} = 1 - Bes_{\text{Zn}}$

Tab. D.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) für Os_{24,5}Zn_{254,5} (Kristall **2**: siehe Tab. V.1.3).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{23}	U_{13}
Os01	287(6)	287(6)	289(9)	143(3)	0	0
Zn02	383(9)	345(12)	329(12)	173(6)	-56(10)	-28(5)
Zn03	287(12)	378(9)	394(13)	143(6)	-7(5)	-13(9)
Zn04	425(13)	330(9)	451(14)	213(7)	-15(5)	-31(11)
Zn05	363(9)	401(9)	386(9)	209(7)	-22(7)	19(7)
Zn06	414(9)	398(13)	325(12)	199(6)	30(10)	15(5)
Zn07	377(9)	377(9)	413(13)	213(10)	12(5)	-12(5)
Os08	309(3)	292(4)	308(4)	146(2)	-9(3)	-5(2)
M09	288(5)	310(4)	318(5)	144(2)	-4(2)	-8(3)
Zn10	500(11)	570(17)	370(13)	285(8)	111(12)	55(6)
Zn11	362(9)	330(9)	579(11)	124(8)	-6(8)	-75(8)
Zn12	419(10)	463(10)	402(9)	155(8)	-6(8)	-24(8)
Zn13	449(14)	399(10)	416(14)	224(7)	-29(5)	-58(11)
Zn14	363(9)	363(9)	399(13)	157(11)	-2(5)	2(5)
Zn15	375(9)	375(9)	422(13)	161(11)	-11(5)	11(5)
Zn16	506(11)	522(15)	434(14)	261(8)	-155(12)	-78(6)
Zn17	303(12)	303(12)	470(20)	151(6)	0	0
Zn18	494(15)	392(9)	381(13)	247(7)	-11(5)	-22(11)
Zn19	364(13)	364(13)	430(20)	182(7)	0	0
M20	325(5)	317(6)	338(6)	158(3)	-16(4)	-8(2)
M21	327(10)	327(10)	327(13)	164(5)	0	0
Zn22	440(10)	422(14)	372(13)	211(7)	9(10)	5(5)
Zn23	441(14)	416(10)	540(16)	221(7)	-19(6)	-39(11)
Zn24	421(10)	530(11)	438(10)	274(9)	19(8)	15(7)
Zn25	394(14)	413(10)	581(16)	197(7)	-16(6)	-31(11)
Zn26	418(13)	423(19)	360(17)	212(10)	0	0
Zn27	368(9)	403(9)	396(9)	136(8)	-35(7)	-52(7)
Zn28	411(10)	339(13)	549(15)	170(6)	37(11)	18(5)
Zn29	348(13)	446(19)	450(20)	223(10)	0	0
Zn30	454(10)	454(10)	357(13)	252(11)	35(5)	-35(5)
Os31	314(4)	314(4)	303(7)	157(2)	0	0
Os32	296(4)	296(4)	312(5)	148(5)	0	0
Zn33	441(10)	441(10)	444(15)	197(12)	-15(6)	15(6)
Zn34	412(10)	412(10)	447(14)	203(11)	3(6)	-3(6)
Zn35	481(11)	486(14)	404(14)	243(7)	-123(11)	-61(6)
Zn36	571(16)	431(14)	471(14)	325(13)	0	0
Os37	317(7)	317(7)	290(9)	158(3)	0	0
Zn38'	430(90)	430(90)	500(150)	110(110)	-220(70)	220(70)
Zn39'	260(120)	260(120)	700(300)	130(60)	0	0
Zn38	1740(160)	3400(400)	740(60)	2300(300)	860(140)	610(110)
Zn39	1900(400)	870(80)	290(40)	900(200)	-90(50)	-170(100)
Zn40	270(90)	640(130)	860(190)	140(50)	-60(40)	-110(80)
Zn40'	980(150)	990(170)	1200(300)	490(70)	290(70)	580(140)
Zn40''	140(70)	80(130)	290(80)	100(70)	-100(60)	-110(60)
Zn41	420(90)	420(90)	1000(400)	300(80)	-30(50)	30(50)
Zn41'	180(160)	180(160)	90(170)	170(120)	-10(30)	10(30)
Zn41''	860(90)	2000(400)	620(60)	1070(170)	370(120)	280(60)
Zn42	425(13)	425(13)	199(18)	213(7)	0	0
Zn43	440(20)	770(30)	430(20)	220(12)	34(8)	69(16)
Zn44	725(13)	430(10)	414(10)	297(10)	0(8)	-13(9)
Zn45	627(17)	485(11)	520(16)	313(9)	-68(7)	-136(13)
Zn46	397(10)	397(10)	538(15)	192(11)	-32(6)	32(6)
Zn47	433(15)	433(15)	450(30)	216(7)	0	0
Zn48	402(10)	402(10)	419(14)	203(11)	-12(5)	12(5)
Zn49	480(15)	480(15)	410(20)	240(8)	0	0
Zn50	395(14)	395(14)	350(20)	197(7)	0	0

Vita

Céline Allio

geboren am 8. Januar 1980 in Pontivy, Frankreich

celine.allio@gmail.com

INTERNATIONALE ARBEITSERFAHRUNG

- | | |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| März 2004 - März 2010 | <p>Promotion am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg – Deutschland – in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Harbrecht.</p> <p>Thema: Binäre, zinkreiche Phasen der Elemente Rhodium, Ruthenium und Osmium.</p> <p>Methoden: Röntgendiffraktometrie, thermische Analyse (DSC), magnetische Messungen (SQUID), Rasterelektronenmikroskopie, Energiedispersive Röntgenspektroskopie.</p> |
| Nov. 2003 - Juli 2007 | <p>Wissenschaftliche Mitarbeit am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg – Deutschland.</p> <p>Aufgaben: Betreuung von Studenten während ihres Anorganischen und Analytischen Grund-Praktikums und während der Vertiefung (sechswöchiges Forschungsprojekt) im Laufe ihres Anorganischen Fortgeschrittenen Praktikums.</p> |
| Februar - Juni 2003 | <p>Masterarbeit am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg – Deutschland – in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Massa in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Paulus am LCSIM UMR 6511 – Université de Rennes I – Frankreich.</p> <p>Thema: Kristallzucht und Strukturanalyse von Meliliten der Zusammensetzung $X_2AB_2O_7$ mit $X = Ca, Sr$, $A = Mg, Co$ und $B = Si$.</p> <p>Methoden: Röntgenbeugung, Spiegelofen.</p> |
| April - Juli 2002 | <p>Praktikum am Fachbereich Chemie – Philipps-Universität Marburg – Deutschland – in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Massa.</p> <p>Thema: Strukturuntersuchungen an 4,4'-bipyMnF₃.</p> <p>Methode: Röntgenbeugung.</p> |
| Juni - Juli 2001 | <p>Praktikum am LCSIM UMR 6511 – Université de Rennes I – Frankreich.</p> <p>Thema: SrBi₂Nb₂O₉: partielle Studie des Phasendiagramms in Bezug auf das Wachstum dünner Schichten, die durch Laserstrahlverdampfen gebildet wurden.</p> <p>Methoden: Röntgenpulverdiffraktometrie, Elektronenmikroskopie.</p> |
| April - Juni 2000 | <p>Praktikum im Polymer-Labor – Athlone Institute of Technology – Irland.</p> <p>Thema: Charakterisierung von Polymeren mit Hilfe einer MDSC.</p> <p>Methode: modulierte dynamische Differenzkalorimetrie.</p> |

AUSBILDUNG

2010	Promotion zum Dr. rer. nat. am Fachbereich Chemie – Philipps-Universität Marburg – Deutschland.
2003	„Diplôme d’Études Approfondies“ in Festkörper- und Anorganischer Molekülchemie (ehemaliger Master of Science , Abschluss nach fünfjährigem Universitätsstudium mit Berechtigung zur Promotion) – Université de Rennes I – Frankreich. „Magistère Matériaux“ (Hochschulabschluss in Materialwissenschaften) – Université de Rennes I – Frankreich.
2000	„Diplôme Universitaire de Technologie“ in Materialwissenschaft (Abschluss an der technischen Fachhochschule) – Université de Rennes I, IUT de Saint Brieuc – Frankreich.
1998	„Baccalauréat Général Scientifique“ (Abitur) Leistungskurse: Chemie, Physik und Mathematik – Pontivy – Frankreich.

SPRACHKENNTNISSE

Französisch	Muttersprache
Deutsch	verhandlungssicher
Englisch	fließend in Wort und Schrift

SOFTWARE-KENNTNISSE

Microsoft Office	Word, Excel, PowerPoint (sehr gut)
Strukturverfeinerung	X’Area, Shelx, Jana2000, X’Pert Plus, Fullprof, Diamond (sehr gut)
Andere	LaTeX (gut)

VERÖFFENTLICHUNGEN

- C. Allio und B. Harbrecht, *Dalton Trans.*, 2006, 45, 5352-5356.
C. Allio, D. Eppers und B. Harbrecht, *Z. Kristallogr. Suppl.*, 2006, 24, 142.
C. Allio und B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2006, 632, 2142.

VORTRÄGE

4. Juni 2007, Marburg	Zinkreiche Edelmetallverbindungen - Phasenbeziehungen und Strukturprinzipien. Vortrag auf dem Kolloquium „Aktuelle Themen der Anorganischen Chemie“.
Juni 2007, Kleinwalsertal	Zinkreiche Edelmetallverbindungen. Vortrag auf dem Hirscheegg-Seminar „Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie“.
18 Aug. 2008, Lausanne	Zinc-rich noble metal compounds - Phase and Structure Relations. Vortrag am Laboratoire de Cristallographie der École Polytechnique Fédérale de Lausanne.